

COMPTES RENDUS

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 1^{er} JUIN 1891.

PRÉSIDENTE DE M. DUCHARTRE.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches calorimétriques sur l'acide humique, dérivé du sucre.* Note de MM. **BERTHELOT** et **ANDRÉ**.

« Nous avons publié, il y a quelque temps ⁽¹⁾, des recherches sur l'acide brun qui dérive du sucre de canne et sur la formation de ses deux séries de sels de potasse, de soude, etc., monobasiques et tribasiques, remarquables par leur insolubilité. Ces recherches offrent de l'intérêt par leur application à la terre végétale et aux réactions des êtres vivants. Nous allons examiner aujourd'hui la chaleur mise en jeu dans la formation de

(¹) Ce Recueil, p. 916. Les dosages de métaux alcalins, K, Na, signalés dans ce Mémoire, ont été rapportés, par suite d'une erreur de copiste, à leurs oxydes, au lieu des métaux eux-mêmes. Le lecteur aura fait aisément la correction, s'il s'est donné la peine de vérifier les chiffres théoriques calculés dans la Note, lesquels se rapportent aux métaux et non aux oxydes.

ces sels, dans les changements successifs que l'acide éprouve au contact de l'eau et des alcalis, enfin dans la formation de l'acide lui-même, soit au moyen du sucre, soit au moyen des éléments.

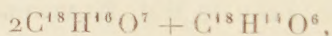
» I. Commençons par cette dernière formation. On a brûlé l'acide humique dans la bombe. L'échantillon employé a été analysé au moment même, afin de tenir un compte précis de son état actuel d'hydratation.

» L'acide humique peut être obtenu sous deux formes limites, à l'état d'anhydride $C^{18}H^{14}O^6$, par une dessiccation énergique vers 130° , et à l'état d'hydrate $C^{18}H^{16}O^7$, lorsqu'il a été séparé au moment même de ses combinaisons alcalines ⁽¹⁾ et séché très rapidement à basse température. Toutefois ce dernier état n'est pas stable et il tend toujours à s'en séparer, au bout de peu de temps, une certaine dose d'eau, conformément à ce qui arrive pour certains composés acides organiques ou métalliques très condensés et colloïdaux, pour l'acide silicique, etc. De telle sorte que l'état stable, réalisé par dessiccation, dans les conditions ordinaires, représente un système dissocié, renfermant à la fois un mélange d'hydrate et d'anhydride. Aussi est-il nécessaire d'analyser l'échantillon même sur lequel on opère.

» Celui que nous avons brûlé dans la bombe renfermait :

			Moyenne.
C.....	63,92	63,90	63,91
H.....	4,64	4,52	4,58
O.....	»	»	31,51

Pas de cendres sensibles. Ces nombres répondent au système



c'est-à-dire à un système dissocié au tiers.

» Ce composé, dans l'état précis qui précède, a été brûlé au sein de la bombe calorimétrique.

» Trois combustions ont fourni, pour 1^{gr} de matière : $5876^{\text{cal}},7$; $5865^{\text{cal}},4$; $5897^{\text{cal}},8$; moyenne : 5880^{cal} .

» Ces chiffres s'appliquent à la combustion à volume constant. A pression constante, il faudrait ajouter, d'après les chiffres de l'analyse : $0^{\text{cal}},2$, valeur négligeable.

(1) Ces formules ont été adoptées par nous provisoirement, d'après l'analyse du sel monopotassique insoluble, $C^{18}H^{15}KO^7$.

» La combustion des poids de carbone (diamant) et d'hydrogène qui forment ce composé, s'ils étaient libres, dégagerait $+6611^{\text{cal}}$. La chaleur dégagée par l'union de ces éléments entre eux et avec l'oxygène a donc été de 731^{cal} pour 1^{gr} de produit.

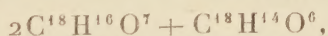
» Or, si l'oxygène s'était uni à l'hydrogène pour former de l'eau, qui se serait combinée ensuite avec le carbone (et le surplus de l'hydrogène), la formation de cette eau aurait dégagé 1359^{cal} . D'où il suit que la seconde réaction aurait *absorbé* 628^{cal} .

» Telle est l'énergie emmagasinée dans 1^{gr} d'acide humique, en le supposant constitué par la combinaison de l'eau préexistante (théorie ancienne des hydrates de carbone, ou calcul de Dulong). Cette réserve d'énergie représente le neuvième de la chaleur de combustion totale du composé; ou, si l'on aime mieux, le huitième de la chaleur de combustion du carbone qu'il renferme. L'un de nous a insisté depuis longtemps sur ces réserves d'énergie des hydrates de carbone et de leurs dérivés. Dans le cas présent, la réserve est d'un sixième environ pour le glucose ou le saccharose; tandis qu'elle est d'un huitième pour l'acide humique. Il y a donc dégagement de chaleur dans la condensation moléculaire, accompagnée de déshydratation, qui engendre ce dernier acide (¹).

» En d'autres termes, nous avons ici une nouvelle preuve de cette loi générale énoncée par l'un de nous : que les condensations moléculaires avec élimination d'eau, ou d'autres éléments, qui aboutissent au charbon comme terme ultime, s'accomplissent avec dégagement de chaleur et perte graduelle d'énergie.

» Ces conclusions sont indépendantes de la formule de l'acide humique; mais il serait facile de les rapporter à une formule déterminée, comme on va le montrer.

» En effet, la composition exacte du corps brûlé répond à



c'est-à-dire au poids moléculaire 1014.

» La chaleur de combustion correspondante à ce poids serait $5964^{\text{cal}},2$ à pression constante.

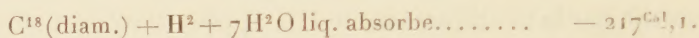
(¹) Pour plus de rigueur, il faut tenir compte du léger excès d'hydrogène de l'acide humique. Le calcul serait un peu plus compliqué; mais il ne changerait rien à la conclusion, d'autant moins que l'oxygène correspondant n'est pas devenu libre, mais a donné naissance à un composé complémentaire, tel que l'acide formique.

» Pour passer à la formule de l'acide humique véritable, nous remarquerons que, d'après les expériences qui vont suivre, le changement de ce système en trois molécules d'acide humique, $3\text{C}^{18}\text{H}^{16}\text{O}^7$, dégage $+4^{\text{Cal}},9 \times 3 = +13^{\text{Cal}},7$; ce qui diminue la chaleur de combustion et la réduit à $5950^{\text{Cal}},5$; soit pour $\text{C}^{18}\text{H}^{16}\text{O}^7$: $+1983^{\text{Cal}},5$.

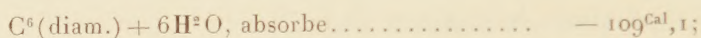
» La chaleur de formation de l'acide humique par les éléments



» La formation de $7\text{H}^2\text{O}$ dégageant $+483^{\text{Cal}}$,



» Or la formation du glucose par le carbone et l'eau



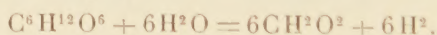
soit pour 3 molécules de glucose : $-327^{\text{Cal}},2$.

» On voit que la réaction qui changerait 3 molécules de glucose en une molécule d'acide humique ⁽¹⁾ dégagerait environ $+110^{\text{Cal}}$. Ces chiffres précisent les considérations précédentes.

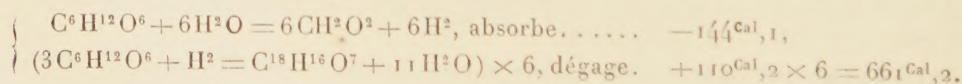
» II. *Action de l'eau.* — L'acide humique (séché vers 100°), étant délayé dans l'eau, se gonfle peu à peu et forme une masse pâteuse qui, jetée sur un filtre, ne laisse écouler que lentement et difficilement l'eau dont elle

(1) Nous négligeons ici l'excès d'hydrogène H^2 pour simplifier. Cet excès résulte d'une réaction complémentaire mal connue, produisant un corps plus oxydé, tel que l'acide formique, CH^2O^2 , correspondant à la régénération de la molécule CH^2O , génératrice primitive des glucoses : l'oxygène ne devenant pas libre dans cette réaction, pas plus que l'hydrogène, le phénomène thermique résultant ne saurait modifier notablement nos conclusions.

Supposons, pour préciser, que l'hydrogène, H^2 , résulte d'un dédoublement simple, accompli corrélativement, tel que



dédoublement impossible directement, mais qui a lieu en raison de l'énergie complémentaire mise en jeu par la déshydratation du glucose et la condensation moléculaire simultanée. En effet, le système réel entrant en jeu dans la réaction sera



La chaleur dégagée serait dès lors $+517^{\text{Cal}},1$; soit $+86^{\text{Cal}},2$ pour une molécule d'acide humique produite.

a été imprégnée. L'eau ainsi recueillie est brunâtre et douée d'une légère réaction acide; 10^{cc} de cette liqueur renferment 0^{gr},003 de matière. D'après ces faits, l'action dissolvante de l'eau sur l'acide humique peut être regardée comme négligeable, relativement aux quantités d'eau employées dans le cours des expériences calorimétriques.

» Il n'en est pas de même de la réaction chimique de l'eau. En effet, au contact de l'eau et de l'acide humique, il se produit un dégagement de chaleur très sensible. Nous avons opéré avec 1 partie de la matière brune et 40 parties d'eau, vers 15°. La chaleur dégagée s'est élevée à + 0^{Cal},101; soit pour une molécule humique, c'est-à-dire dans l'état actuel du système, $\frac{1}{3}(2\text{C}^{18}\text{H}^{16}\text{O}^7 + \text{C}^{18}\text{H}^{14}\text{O}^6) : + 3^{\text{Cal}},9$ pour l'action immédiate de l'eau. Il faut y ajouter + 1,0 pour répondre à l'hydratation complète de l'acide humique, d'après ce qui va suivre : ce qui fait 4^{Cal},9 pour le système ci-dessus, ou + 13^{Cal},7 pour la réaction $\text{C}^{18}\text{H}^{14}\text{O}^6 + \text{H}^2\text{O} = \text{C}^{18}\text{H}^{16}\text{O}^7$; réaction rapportée à l'anhydride (en admettant qu'il n'ait pas dégagé de chaleur par son union préalable avec 2 molécules de l'hydrate). Ce chiffre est voisin de la chaleur d'hydratation de l'anhydride acétique : + 13^{Cal},9 (Berthelot et Louguinine). Mais il y a ici cette circonstance remarquable, que l'hydrate humique perd en partie son eau dès la température ordinaire, en formant un système dissocié; condition commune d'ailleurs à beaucoup d'acides polybasiques, mais qui se produit d'ordinaire à une température plus haute. L'acide succinique, notamment, se comporte de la même manière, mais vers 250°.

» Un tel état de dissociation de l'hydrate humique mérite attention, parce qu'il montre l'une des sources obscures, par lesquelles l'énergie étrangère du milieu ambiant peut s'introduire dans les phénomènes de la végétation et dans les actions physiologiques. En effet, sous l'influence des carbonates ou silicates alcalins de la terre, les corps analogues à l'acide humique sont aptes à former des sels, en dégageant cette chaleur d'hydratation définie plus haut. Si maintenant ces sels sont décomposés par les acides proprement dits engendrés au sein des végétaux, les acides analogues à l'acide humique seront régénérés au contact du sol et de la plante, par une action chimique proprement dite. Mais presque aussitôt les hydrates acides, engendrés au premier moment, se dissocient partiellement avec formation d'anhydrides et absorption de chaleur, le système reprenant ainsi, aux dépens du milieu ambiant, l'énergie perdue lors de l'hydratation des acides.

» Or ce cycle de réactions peut être reproduit un grand nombre de fois,

corrélativement avec la formation des acides végétaux et avec l'absorption des alcalis par les plantes : de façon à renouveler sans cesse une introduction d'énergie étrangère, utilisable dans les réactions internes de l'être vivant.

» III. *Action de la potasse.* — Pour mieux faire entendre cet ordre de phénomènes, examinons la réaction de la potasse sur l'acide humique, tant d'une manière immédiate que sous l'influence du temps, en opérant sur l'acide pris à divers termes d'hydratation.

» 1° *Action immédiate.* — On délaye un poids donné d'acide humique, c'est-à-dire du système $\frac{1}{3}(2C^{18}H^{16}O^7 + C^{18}H^{14}O^6)$, dans 40 fois son poids d'eau; on laisse la chaleur produite se dissiper, puis on ajoute une quantité donnée de potasse (1 équivalent = 2^{lit}), un peu inférieure à 1 équivalent pour le système ci-dessous, dont le tiers du poids moléculaire est égal à $\frac{1}{3}1014 = 338$. Cette proportion a été choisie, dans l'intention de déterminer la chaleur de formation du premier sel insoluble constaté dans nos expériences (ce Recueil, p. 928), sel stable qui résiste aux lavages à froid.

» Il se dégage aussitôt de la chaleur; mais ce dégagement se produit en deux phases, les deux tiers environ pendant les deux ou trois premières minutes, et le surplus d'une façon de plus en plus lente et qui se prolonge pendant une demi-heure environ : terme au delà duquel le phénomène échappe à nos mesures directes. La chaleur totale ainsi dégagée a varié, vers 15°, de $+12^{Cal},6$ à $+14^{Cal},9$.

» Le dégagement immédiat paraît dû surtout à l'hydrate humique pré-existant, et le dégagement lent, surtout à l'anhydride.

» Quoi qu'il en soit, on a ajouté alors dans le vase une dose de potasse double de la précédente, de façon à faire entrer en jeu principalement la seconde et la troisième basicité de l'acide; nouvelle réaction qui se prolonge de même et dégage, en vingt minutes, de $+6^{Cal},5$ à $+4^{Cal},5$; le plus grand dégagement répondant au cas où la première dose de potasse avait le moins agi.

» Enfin, on a ajouté une quatrième dose de potasse, égale à la première, de façon à compléter l'action, en dépassant même un peu 3 équivalents d'alcali pour 338^{gr} de matière. Cette dose ne dégage que fort peu de chaleur : $+0^{Cal},6$ à $+0^{Cal},8$.

» En définitive, la chaleur totale a été trouvée $+19^{Cal},5$ et $+20^{Cal},0$.

» Pour évaluer l'effet total, il convient d'ajouter les $3^{Cal},9$ dégagées lors de l'action initiale de l'eau; ce qui fait en tout : $+23^{Cal},4$ à $+23^{Cal},9$.

» Sur cette chaleur dégagée, $+18^{\text{Cal}}$ environ répondent à la formation du sel monobasique insoluble, stable, c'est-à-dire susceptible de résister à l'action prolongée de l'eau froide; et $+6^{\text{Cal}},0$ à l'union de ce premier sel avec deux nouveaux équivalents de potasse, pour former le sel tribasique; sel également insoluble, mais moins stable et séparable en alcali libre, et sel monobasique par l'action prolongée de l'eau froide employée en très grande masse.

» Cette formation successive des humates alcalins polybasiques, à valeur thermique et à stabilité corrélative décroissante, n'est pas sans analogie avec celle des phosphates.

» Pendant cette réaction, non seulement l'acide humique se change en sels; mais en même temps la partie restée d'abord à l'état d'anhydride fixe de l'eau. Pour évaluer l'effet thermique correspondant, on ajoute aussitôt dans le calorimètre une proportion d'acide chlorhydrique étendu ($\text{HCl} = 2^{\text{lit}}$), strictement équivalente à la totalité de la potasse successivement mise en jeu. Une expérience préalable nous a prouvé d'ailleurs que l'acide chlorhydrique (ou sulfurique) enlève à l'acide humique toute la potasse combinée, sauf une trace négligeable dans les conditions présentes. Si l'acide humique reparaisait sans aucun changement, la somme des quantités de chaleur, dégagées depuis le commencement de l'expérience, devrait être précisément égale à la chaleur de neutralisation de l'acide chlorhydrique : soit $+13^{\text{Cal}},9$, à la température de l'observation. Sinon, la différence mesurera le travail accompli par les changements moléculaires survenus entre l'état initial et l'état final. Or, nous avons trouvé (l'acide humique ayant été délayé à l'avance dans l'eau) :

Première action de $\frac{1}{4}\text{KO}$ définie plus haut.	$3,10^{\text{Cal}}$	$3,57^{\text{Cal}}$
Deuxième action de $\frac{2}{4}\text{KO}$	$1,64$	$1,22$
Troisième action de $\frac{1}{4}\text{KO}$	$0,13$	$0,20$
	<hr/>	<hr/>
	$+ 4,87$	$4,99$
Action de HCl étendu.....	$+ 9,93$	$9,94$
	<hr/>	<hr/>
Somme.....	$+14^{\text{Cal}},80$	$14^{\text{Cal}},93$

» Ce chiffre l'emportant sur $+13^{\text{Cal}},9$, il en résulte que l'acide humique employé (mêlé d'anhydride) a pris un état nouveau en dégageant environ $+1^{\text{Cal}},0$: cela fait en tout : $+4^{\text{Cal}},9$, chiffre qui répond sans doute à sa transformation complète en hydrate $\text{C}^{18}\text{H}^6\text{O}^7$.

» Nous avons contrôlé ces résultats par diverses voies, de façon à me-

surer l'action prolongée soit de l'eau, soit de la potasse, cette dernière étant employée par fraction ou en totalité.

» 2° *Action des alcalis sur l'acide humique extrait de sa combinaison potassique.* — Nous avons conservé pendant cinq jours cet acide, séparé par l'acide chlorhydrique, au contact même de la liqueur renfermant le chlorure de potassium; afin de n'en modifier l'état par aucun lavage ou dessiccation. Puis on lui a fait subir une nouvelle série de traitements, exactement pareils aux précédents, à cela près que la liqueur initiale était plus étendue, puisqu'elle renfermait les produits de la première série d'action.

» On a obtenu :

Avec le 1 ^{er} équivalent de KO.....	+ 14,3 ^{Cal}
» le 2 ^e et le 3 ^e équivalent de KO.....	+ 4,9
» le 4 ^e équivalent.....	+ 0,8
	<hr/>
	+ 20 ^{Cal} ,0

valeurs comparables aux précédentes.

La chaleur totale rapportée à 1 équivalent de KO est ainsi.	+ 5,00
On a ajouté 1 équivalent d'acide chlorhydrique.....	+ 9,94
	<hr/>
	+ 14 ^{Cal} ,94

» Ce dernier nombre peut être regardé comme identique aux précédents. Il en résulte que l'acide humique précipité avait repris, pendant les cinq jours de conservation, son état initial, c'est-à-dire reperdu l'eau fixée tout d'abord; sans doute par un phénomène de dissociation progressive.

» L'analyse d'un acide ainsi reprecipité, puis séché, a fourni d'ailleurs les mêmes résultats centésimaux que celle de l'acide qui n'avait pas traversé une combinaison potassique.

» 3° *Action prolongée de l'eau.* — On a laissé l'acide humique digérer pendant 48 heures, avec 40 fois son poids d'eau; puis on l'a traité comme ci-dessus.

1 ^{er} équivalent de KO.....	+ 14,0 ^{Cal}
2 ^e et 3 ^e équivalent.....	+ 5,3
4 ^e équivalent.....	+ 0,7
	<hr/>
	+ 20 ^{Cal} ,0

La chaleur totale pour 1 seul équivalent de KO est ainsi..	+ 5,0
Action finale de 1 équivalent de HCl	+ 10,0
	<hr/>
	+ 15 ^{Cal} ,0

» Ces nombres, concordants avec les précédents, montrent que l'acide humique en présence de l'eau atteint rapidement son état d'équilibre. Ils vérifient par là même les résultats des expériences précédentes, au double point de vue de l'hydratation momentanée acquise sous l'influence des alcalis, et de l'état déterminé et définitif de dissociation que l'hydrate acide prend avec le temps au contact de l'eau.

» En résumé :

» 1° L'acide humique est un acide polybasique, susceptible de perdre une partie de son eau d'hydratation par simple dessiccation, et même au sein de l'eau, dès la température ordinaire, en vertu d'une véritable dissociation.

» 2° Dans cet état, il s'unit à 3 équivalents de potasse, en formant des sels insolubles : le premier est monobasique, fort stable, formé avec un dégagement de $+18^{\text{Cal}}$, c'est-à-dire comparable à celui des sels alcalins solides formés par les acides minéraux les plus énergiques. Les deux équivalents de base, qui s'unissent ensuite à ce premier sel, en formant un sel tribasique également insoluble, dégagent beaucoup moins de chaleur.

» 3° Ces matières humiques, comparables à celles du sol, éprouvent ainsi, sous l'influence d'une base, des phénomènes d'hydratation ; puis par l'action inverse des acides, des effets de déshydratation spontanée par dissociation : série d'effets susceptibles de constituer un mécanisme en vertu duquel les énergies extérieures seraient continuellement introduites, dans les réactions chimiques accomplies pendant le cours de la végétation naturelle.

» 4° L'acide humique est formé depuis les sucres avec dégagement de chaleur ; mais ce dégagement ne dépense qu'une portion de l'excès thermique de ces hydrates de carbone sur le carbone et l'eau, susceptibles d'être formés par destruction totale.

» Il en résulte que l'acide humique serait formé également depuis le carbone et l'eau avec absorption de chaleur, c'est-à-dire qu'il renferme un excès d'énergie, susceptible d'être dépensé dans le cours des transformations consécutives qui s'opèrent par des actions purement chimiques, ou avec le concours des agents microbiens, soit dans le sol, soit au contact du sol et des végétaux. »

PHYSIQUE DU GLOBE. — *Analyse de la lumière diffusée par le ciel* ⁽¹⁾.

Note de M. A. CROVA.

« Ces observations ont été continuées à Montpellier, pendant l'année 1890; nous nous sommes bornés, pour plus de simplicité, aux observations faites dans les longueurs d'onde 600, 565 et 530; elles ont été faites à l'École d'agriculture de Montpellier, sous la direction de M. Houdaille.

» Voici les valeurs moyennes $100 \frac{B}{S}$ pour l'année 1890 :

	$\lambda = 600$	565	530.	
Décembre 1889.....	76,32	100	131,3	Hiver.
Janvier 1890.....	70,27	"	135,3	72,28-128,1
Février.....	70,27	"	117,7	
Mars.....	70,84	"	130,9	Printemps.
Avril.....	66,55	"	124,9	69,63-126,3
Mai.....	70,61	"	123,2	
Juin.....	64,00	"	126,5	Été.
Juillet.....	64,15	"	117,3	63,12-118,3
Août.....	60,91	"	111,0	
Septembre.....	61,24	"	146,3	Automne.
Octobre.....	61,24	"	118,6	58,05-126,8
Novembre.....	59,23	"	118,2	
Année.....				65,69-124,8

» Nous avons déjà parlé des causes de variations accidentelles qui influent sur les radiations de longueurs d'onde supérieures à 565. Si nous nous bornons aux observations relatives à $\lambda = 530$, nous voyons que :

» 1° La coloration bleue est la plus intense aux mois de décembre, janvier, mars et septembre; ses minima se produisent en février, juillet, août et novembre; d'une manière générale, le bleu du ciel est le plus profond à certaines époques de l'hiver et de l'automne, et le plus pâle en été (le minimum de février paraît dû à la pluviosité anormale de ce mois, qui ne compte du reste que trois observations).

» 2° J'ai classé les intensités correspondantes aux diverses heures de la

(1) Voir *Comptes rendus* de la séance du 25 mai 1891, p. 1176.

journée et j'ai vu se confirmer cette remarque que j'avais déjà faite, que le maximum de coloration bleue a lieu le matin, et le minimum à l'heure la plus chaude de la journée : la coloration augmente le soir, sans jamais devenir égale à celle de la matinée.

» 3^o D'une manière générale, l'intensité de la coloration bleue est maxima en hiver et minima en été : le printemps et l'automne donnent sensiblement les mêmes valeurs.

» 4^o La valeur moyenne de l'année correspond sensiblement à une valeur de $n = 3,5$; le maximum de janvier se rapproche de la loi $n = 4,7$, et le minimum d'août est à peu près $n = 1,5$. L'atmosphère contiendrait en été des particules de plus grande dimension qu'en hiver.

» Ces résultats s'accordent très bien avec ceux que j'ai déduits des variations diurnes et annuelles de l'intensité calorifique de la radiation solaire et varient à peu près dans le même sens que ceux-ci ; ils s'accordent aussi avec ceux que j'ai déduits des observations de la polarisation atmosphérique qui, de même que la coloration bleue, diminue en été et au milieu de la journée.

» Ce travail peut être considéré comme une simple contribution à l'étude des phénomènes d'Optique atmosphérique, et établit une corrélation entre des observations qui ont d'abord été faites indépendamment les unes des autres, et que nous croyons être des manifestations variées d'une seule et même cause, qui serait la présence dans l'atmosphère de quantités variables de poussières, de globules infinitésimaux d'eau à l'état liquide, et d'une quantité très variable et très inégalement répartie de vapeur d'eau. »

M. MASCART présente le second Volume du « Traité d'Optique » dont il a entrepris la publication et s'exprime comme il suit :

« Le Volume que j'ai l'honneur de présenter à l'Académie comprend les phénomènes d'interférence liés à la double réfraction homoédrique ou hémiedrique, c'est-à-dire la polarisation chromatique et la polarisation rotatoire, les propriétés des cristaux à structure irrégulière et une étude très détaillée, au point de vue expérimental, de la réflexion sur les milieux isotropes, les métaux et les substances cristallisées.

« Ces différentes questions ont pris un développement imprévu, qui paraît justifié par leur importance dans la pratique et dans le contrôle des théories. Mais le cadre primitif est ainsi devenu insuffisant pour le pro-

gramme que j'avais en vue; je terminerai l'Ouvrage par un troisième Volume, dont j'espère que la publication ne sera pas trop retardée.

» Le Volume actuel doit être accompagné de deux planches, l'une en noir, l'autre en couleur, relatives aux propriétés des cristaux; malheureusement l'artiste habile, M. Legros, qui avait entrepris la gravure est mort avant d'avoir achevé son travail; un album spécial consacré à ces deux planches paraîtra dans quelques mois. »

M. **DAUBRÉE** fait hommage de deux Rapports annuels, pour 1888 et 1889, qu'il a faits comme Président du Bureau central météorologique de France, notamment sur les avertissements aux ports et à l'agriculture, la climatologie, la météorologie générale, les Commissions départementales et les observatoires régionaux.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS.

M. **LOUIS DUCOS DU HAURON** soumet au jugement de l'Académie un travail sur la photographie des couleurs.

(Commissaires : MM. Lippmann, H. Becquerel.)

M. **E. GRANGES** adresse une Note ayant pour titre : « Récipients permettant de déverser au dehors les gaz plus lourds que l'air qui s'y dégagent ou s'y accumulent ».

(Renvoi au Concours des Arts insalubres.)

M. **SERRIN** soumet au jugement de l'Académie, par l'entremise de M. Janssen, un nouveau système de balance de précision à pesées rapides à l'aide d'une chaîne métallique.

(Commissaires : MM. Janssen, Cornu, Schützenberger, H. Becquerel.)

MM. **VILLOCH** et **MOLINA** adressent un Mémoire, en langue espagnole, sur la reproduction des Anguilles.

(Commissaires : MM. Blanchard, Milne-Edwards.)

M. JOSEPH GERAUD adresse une Note sur « Un système d'aérostat dirigeable ».

(Renvoi à la Commission des aérostats.)

M. LEMBERT-ROGUIN adresse une Note sur la direction des aérostats.

(Renvoi à la Commission des aérostats.)

CORRESPONDANCE.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les équations abéliennes.*

Note de M. A. PELLET, présentée par M. Poincaré.

« On peut édifier pour les radicaux d'indice q , nombre premier impair, une théorie analogue à celle que j'ai développée dans une Note précédente pour les racines carrées. Soient $f(x) = 0$ une équation abélienne irréductible de degré m , et $x, \theta(x), \dots, \theta^{m-1}(x)$, ses m racines, x désignant l'une d'elles, $\theta(x)$ une fonction rationnelle telle que $\theta^m(x) = x$. Considérons le produit des $\frac{m(m-1)\dots(m-q+1)}{1.2.3\dots q}$ facteurs :

$$\theta^i(x) + \alpha \theta^{i_1}(x) + \alpha^2 \theta^{i_2}(x) + \dots + \alpha^{q-1} \theta^{i_{q-1}}(x),$$

où les nombres positifs i, i_1, \dots, i_{q-1} vont en croissant, le premier pouvant être nul, auquel cas $\theta^i(x)$ représente x , et où α représente une racine de l'équation $\frac{x^q - 1}{x - 1} = 0$. Si l'on change x en $\theta(x)$, ce produit est multiplié par une puissance de α , d'exposant égal au nombre de facteurs qui renferme le terme $\alpha^{q-1} \theta^{i_{q-1}}(x)$, soit $\frac{(m-1)(m-2)\dots(m-q+1)}{1.2.3\dots q-1}$. Cet exposant est ou non divisible par q , suivant que m n'admet pas ou admet le facteur q . Dans le premier cas, le produit est rationnel, dans le second il acquiert q valeurs distinctes par la substitution des racines de l'équation $f(x) = 0$; sa puissance $q^{\text{ième}}$ est une quantité rationnelle P , et, si l'on se donne $\sqrt[q]{P}$, on pourra décomposer la fonction $f(x)$ en un produit de q facteurs d'égal degré $\frac{m}{q}$. Soient $\mathfrak{Q}, \mathfrak{Q}_1, \dots, \mathfrak{Q}_{q-1}$, les quantités correspondant à P pour ces facteurs; on a $A^q \mathfrak{Q} \mathfrak{Q}_1 \dots \mathfrak{Q}_{q-1} = P$, A étant une quantité rationnelle. En effet, A est le produit des facteurs $\theta^i(x) + \alpha \theta^{i_1}(x) + \dots + \alpha^{q-1} \theta^{i_{q-1}}(x)$

pour lesquels les nombres i, i_1, \dots, i_{q-1} ne donnent pas tous le même résidu par rapport à q , et il est facile de s'assurer que ce produit ne change pas lorsqu'on change x en $\theta(x)$. \mathfrak{Q} est une fonction rationnelle de $\sqrt[q]{P}$, \mathfrak{Q}_i est la fonction \mathfrak{Q} dans laquelle on change $\sqrt[q]{P}$ par $\alpha^i \sqrt[q]{P}$. Dans le cas où $\frac{m}{q}$ est divisible par q , $\sqrt[q]{\mathfrak{Q}}$ et $\sqrt[q]{\mathfrak{Q}_i}$ sont des irrationnelles équivalentes; on a donc $\mathfrak{Q}_i = u^q \mathfrak{Q}^k$, u étant rationnelle. Je dis que $k = 1$; en effet, on aurait

$$\mathfrak{Q}_2 = u_1^q \mathfrak{Q}_1^k = u_1^q u^k q \mathfrak{Q}^k;$$

et enfin $\mathfrak{Q} = U^q \mathfrak{Q}^{kq}$, U étant une quantité rationnelle. $\sqrt[q]{\mathfrak{Q}}$ satisferait donc aux deux équations

$$U^q \mathfrak{Q}^{kq} - \mathfrak{Q} = 0, \quad U^q \mathfrak{Q}^{kq} - \mathfrak{Q}_1 = 0,$$

et serait une quantité rationnelle; donc $K = 1$ et $u^q u_1^q u_2^q \dots u_{q-1}^q$. Remplaçant \mathfrak{Q}_i par $u_i^q \mathfrak{Q}$ dans l'équation $A^q \mathfrak{Q} \mathfrak{Q}_1 \dots \mathfrak{Q}_{q-1} = P$, il vient

$$\mathfrak{Q} = \frac{\sqrt[q]{P}}{A} u_{q-1}, \quad \mathfrak{Q}_1 = \frac{\alpha \sqrt[q]{P}}{A} u, \quad \dots, \quad \mathfrak{Q}_{q-1} = \frac{\alpha^{q-1} \sqrt[q]{P}}{A} u_{q-2},$$

et le produit des facteurs $\alpha, \alpha^2, \dots, \alpha^{q-1}$ étant 1, il en résulte

$$u u_1 u_2 \dots u_{q-1} = 1.$$

» Pour l'équation binôme $\frac{x^p - 1}{x - 1} = 0$, la quantité P est une fonction entière à coefficients entiers de x , les quantités \mathfrak{Q} sont des nombres entiers algébriques et, par suite, les u des unités complexes.

» Le Δ d'une équation paire $F(x^2) = 0$ est égal au carré d'une quantité rationnelle multipliée par le produit des racines de l'équation $F(y) = 0$.

» Or, on obtient une équation paire en remplaçant x par $-\frac{z - \sqrt{A}}{z + \sqrt{A}}$ dans l'équation $\frac{x^p - 1}{x - 1} = 0$, et le coefficient de z^{p-1} est 1. En supposant $A = 1$, cette remarque permet de simplifier les calculs relatifs à l'équation binôme de ma Note précédente. Quel que soit A , l'équation en z est abélienne, et les a racines carrées successives qu'il faut extraire pour la réduire, 2^a étant la plus haute puissance de 2 qui divise $p - 1$, sont les mêmes que pour l'équation en x , excepté la dernière qui porte sur la même quantité que pour l'équation en x , multipliée par A . Ainsi, lorsque $a = 1$, il n'y a qu'une racine carrée à extraire, celle de $-pA$: et si $A = -p_1 A_1^2$, A_1 étant rationnel, l'équation en z se décompose en deux autres à coefficients rationnels. »

PHYSIQUE. — *Sur un nouveau moyen d'apprécier le mouvement vertical des aérostats.* Note de M. **ANDRÉ DUBOIN**, présentée par M. L. Troost.

« On sait que la cause du peu de durée des voyages en ballon est due à la difficulté de se maintenir à une altitude constante, difficulté due surtout au manque de précision des procédés employés pour apprécier le mouvement vertical des aérostats.

» Pour apprécier ce mouvement, on emploie deux procédés : 1° on suit la variation de la pression barométrique, au moyen d'un baromètre à mercure ou d'un baromètre anéroïde, qui n'est pas plus sensible ; 2° on projette quelques feuilles de papier léger : la résistance du courant d'air vertical agissant différemment sur l'aérostat et sur le papier permet d'apprécier, par le mouvement ascendant ou descendant de celui-ci, le mouvement du ballon.

» L'appareil que j'ai expérimenté à bord du *Lazare-Carnot*, parti de Toulouse le 21 mai à 5^h de l'après-midi, où mon ami M. Bourjade, membre de l'Académie d'aérostation météorologique, m'a gracieusement offert une place, permet d'observer, d'une manière très sensible, la variation de pression due à la variation d'altitude, et cela avec une sensibilité 150 fois plus grande que celle du baromètre à mercure ; il permet également d'apprécier la variation de pression due à la résistance de l'air.

» Cet appareil, qui n'est autre que le manomètre différentiel de Kretz, se compose d'un tube en U de quelques millimètres de diamètre, dont les deux extrémités sont reliées à deux tubes plus gros, d'un même diamètre de quelques centimètres, auxquels on adapte deux tubes plus petits recourbés. L'un de ces tubes recourbés peut être fermé à un moment donné par un robinet ou par un tube de caoutchouc et une pince de Mohr ; la branche correspondante est remplie d'un mélange d'eau et d'alcool, de densité $d = 0,874$, coloré par de l'orseille et recouvert d'une très légère couche d'huile ; la seconde branche est remplie d'essence de térébenthine, de densité $d = 0,864$; ces deux liquides ne se mélangent pas et offrent, près de la courbure du tube en U, une surface de séparation très nette dans la branche à essence de térébenthine.

» Supposons que, à un certain instant, l'aéronaute veuille savoir s'il monte ou s'il descend, il ferme le tube recourbé qui correspond à la colonne d'alcool et isole dans l'appareil un volume d'air que nous désignons par V, sous une pression H.

» Admettons, pour fixer les idées, que l'aérostat s'élève, la pression extérieure devient $H' < H$, la masse d'air enfermée se dilate, le niveau de l'alcool descend d'une hauteur y et, si l'on désigne par S la section du tube supérieur, le nouveau volume sera $V + Sy$.

» La surface de séparation aura monté d'une hauteur x dans la branche à essence de térébenthine. Appelons l et l' les hauteurs primitives des deux liquides au-dessus de leur première surface de séparation; en vertu du principe des vases communicants, on a $ld = l'd'$.

» Pour calculer la pression H_1 de la masse d'air enfermée, nous écrivons que deux éléments égaux situés dans le plan de la nouvelle surface de séparation supportent la même pression; on aura

$$H_1 + (l - y)d = xd + (l' - x)d' + xd' + H';$$

d'où, en tenant compte de $ld = l'd'$,

$$H_1 = H' + x(d - d') + y(d + d').$$

» On a, d'ailleurs, $Sy = sx$, d'où $y = \frac{s}{S}x$. On aura donc, en posant $(d - d') + \frac{s}{S}(d + d') = \delta$,

$$H_1 = H' + \delta x.$$

» Appliquons la loi de Mariotte, il vient

$$VH = (V + Sx)(H' + \delta x).$$

» H étant plus grand que H' et $d > d'$, on voit que des deux racines de cette équation l'une est négative et doit être rejetée.

» Cette équation ordonnée devient

$$s\delta x^2 + x(sH' + V\delta) - V(H - H') = 0.$$

» On en tire pour x une valeur qui, après réduction, peut s'écrire

$$x = \frac{-(sH' + V\delta) + \sqrt{(sH' + V\delta)^2 + 4V\delta s(H - H')}}{2s\delta}.$$

Nous pouvons, sans effectuer le calcul, donner une idée de la grande sensibilité de l'appareil en examinant le cas limite où $\frac{s}{S}$ (qui est égal à $\frac{4}{100}$) deviendrait nul.

» Notre équation fondamentale, mise sous sa première forme, devient, lorsqu'on divise ses deux membres par V ,

$$H = \left(1 + \frac{s}{V}x\right)(H' + \delta x)$$

et, pour le cas limite considéré,

$$H = H' + (d - d')x,$$

d'où

$$x = \frac{H - H'}{d - d'}.$$

$H - H'$ étant exprimé en colonne d'eau, on voit qu'une élévation de 10^m , qui correspond à peu près à une variation de 1^{mm} du baromètre à mercure, peut facilement être accusée par une variation de plus de 10^{cm} . De plus, grâce au tube recourbé resté ouvert, le courant d'air vertical ajoute son action à la précédente et augmente encore la sensibilité de l'appareil. »

ÉLECTRICITÉ. — *Nouveaux modèles de pile à oxyde de cuivre.*

Note de M. F. DE LALANDE, présentée par M. Cornu.

« Les nouveaux modèles de la pile à oxyde de cuivre que j'ai l'honneur de présenter à l'Académie sont caractérisés par l'emploi de cet oxyde sous forme d'agglomérés à surface métallisée. Ils sont fondés sur la réaction que nous avons fait connaître en 1883, M. G. Chaperon et moi ⁽¹⁾ : dissolution du zinc dans la potasse caustique et dépolarisation par réduction de l'oxyde de cuivre à l'état métallique.

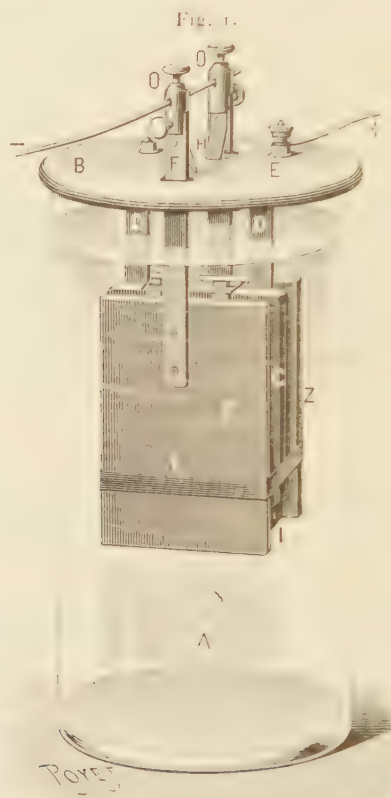
» Ces modèles présentent divers perfectionnements : résistance intérieure moindre, constance de débit plus grande, facilité de montage, de démontage et de déplacement, etc.

» L'élément (*fig. 1*) est constitué par une ou plusieurs lames de zinc Z, Z suspendues à un couvercle de faïence B, en regard d'une ou plusieurs plaques d'oxyde de cuivre aggloméré C, plongeant dans un vase en verre A, rempli de la solution de potasse à 35 pour 100.

» Les agglomérés d'oxyde de cuivre peuvent être préparés en moulant à

(1) *Comptes rendus*, 16 juillet 1883.

la presse hydraulique un mélange humide de battitures de cuivre avec 4 à 5 pour 100 d'argile et cuisant le produit à une température de 600 à 700 degrés. On peut également mouler les battitures avec 6 à 8 pour 100 de goudron et les soumettre à la chaleur rouge dans un four à réverbère. Il se produit d'abord une réduction de l'oxyde d'où résulte l'agglomération



Pile à agglomérés d'oxyde de cuivre (moyen modèle).

de la masse; puis, sous l'influence de l'air, le métal s'oxyde, sans altération de forme, et les plaques ainsi obtenues, bien que ne renfermant aucune matière étrangère, présentent une grande solidité. Leur porosité, dans l'un ou l'autre cas, est suffisante pour que la totalité de l'oxyde puisse exercer son action dépolarisante sans introduire de résistance notable dans la pile.

» L'oxyde de cuivre, ayant une faible conductibilité, offre l'inconvénient de ne dépolariser qu'aux points de contact avec l'électrode : aussi son pouvoir dépolarisant, faible au début, s'accroît-il par sa transformation,

par suite du travail, en cuivre bon conducteur. En métallisant l'aggloméré, on accroît donc considérablement la surface active, ce qui supprime la période de formation. Cette métallisation s'obtient en recouvrant l'aggloméré d'une légère couche de zinc en poudre et le plongeant dans de l'eau légèrement acidulée : le zinc se dissout en formant une série de couples locaux avec l'oxyde de cuivre dont la surface se réduit rapidement à l'état métallique. Mais, ce cuivre très poreux se réoxydant au séchage, il convient de le recouvrir par la galvanoplastie d'une couche très mince de cuivre, au moyen d'un courant intense et de peu de durée qui laisse à la surface une porosité suffisante.

» Les agglomérés sont maintenus contre des supports en tôle de fer cuivrée, au moyen de clavettes-ressorts qui permettent de les fixer et de les remplacer très facilement.

» Lorsqu'ils ont été transformés en cuivre métallique par le travail de la pile, ils peuvent être employés de nouveau plusieurs fois, après avoir été lavés, grillés et métallisés.

» Les plaques de zinc doivent être montées d'une façon spéciale pour éviter leur attaque rapide par la potasse au niveau du liquide. Dans le dispositif actuel, elles sont complètement immergées et supportées par des lames de laiton amalgamé ou de fer étamé, qui, en présence du zinc, ne donnent lieu à aucun dégagement d'hydrogène. Un ressort d'acier les maintient suspendues au couvercle de la pile.

» Les éléments ainsi constitués sont remarquables par leur résistance excessivement faible, leur grande constance et l'énorme quantité d'énergie continue. La pile à oxyde de cuivre est, à ma connaissance, le seul élément primaire à montage permanent et ne consommant ses produits qu'en proportion du travail fourni qui soit susceptible d'un grand débit.

Les courbes ci-jointes (*fig. 2 et 3*) représentent les décharges des éléments de petit (I), moyen (II), et grand modèle (III), respectivement sur des résistances de $\frac{1}{2}$ ohm, $\frac{2}{10}$ d'ohm et $\frac{1}{10}$ d'ohm. Les débits sont à l'origine de 1,18, 3,25 et 6,4 ampères. Pendant une décharge continue de trois journées entières, l'intensité ne baisse guère à l'heure, en moyenne, de plus de deux à trois millièmes de sa valeur, comme on peut le déduire de ces courbes.

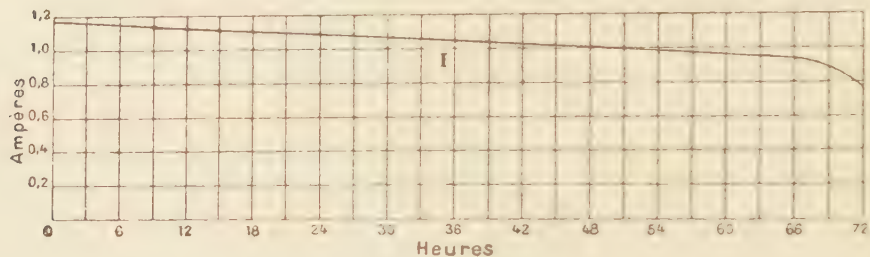
» La force électromotrice du courant à circuit ouvert est, suivant les essais de Sir William Thomson, de 0^{vol},94. Si l'on attribue exclusivement la variation d'intensité pendant la décharge à l'augmentation de résistance intérieure, on trouve, en admettant que la force électromotrice des élé-

ments fermés sur les résistances indiquées s'abaisse et se maintient au chiffre de 0^{volt}, 80, que les résistances intérieures des éléments varient :

	^{ohm}		^{ohm}
Pour le petit modèle, de.....	0,179	à	0,390
Pour le moyen modèle, de.....	0,046	à	0,096
Pour le grand modèle, de.....	0,025	à	0,051

» En réalité, il est certain que les résistances sont inférieures aux chiffres ci-dessus, mais qu'il se produit une légère polarisation.

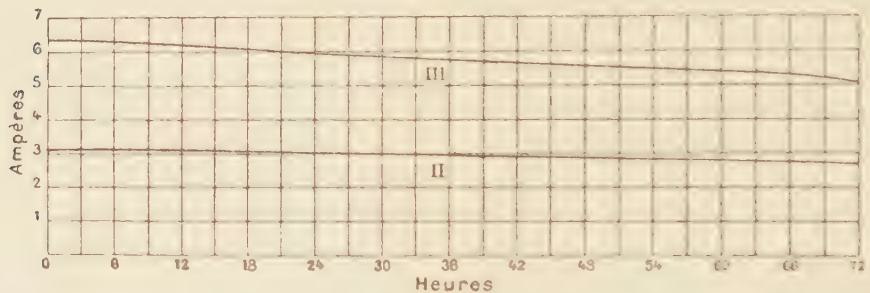
Fig. 6.



Décharge de la pile à agglomérés d'oxyde de cuivre (petit modèle).

» Dans un travail intermittent, on peut faire débiter aux divers éléments, avec une constance suffisante, 4, 12 et 25 ampères.

Fig. 7.



Décharge de la pile à agglomérés d'oxyde de cuivre [moyen modèle (II) et grand modèle (III)].

» L'énergie contenue dans les divers modèles, disponible à un moment quelconque, même plusieurs mois après le montage, est respectivement de 75, 300 et 600 ampères-heure; elle est bien supérieure à celles que peuvent renfermer des accumulateurs au plomb de même poids.

» En résumé, ces nouveaux modèles de la pile à oxyde de cuivre pourront, je l'espère, rendre de nombreux services dans les diverses applications où l'on a besoin d'un courant énergique et constant. »

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Détermination du poids moléculaire au point critique.*

Note de M. **PHILIPPE-A. GUYE**, présentée par M. Sarrau.

« 1. Désignons par π , θ et φ les éléments du point critique : pression (en atmosphères), température absolue et volume critiques d'un poids p d'un corps.

» Il est aisé de démontrer ⁽¹⁾ que la *densité critique par rapport à l'air, ramenée à 0° et à 1 atmosphère* est donnée par la formule

$$(1) \quad d = \frac{p\theta}{F\varphi 7.273 \times 0,001293}.$$

» Cette valeur de d doit être égale au poids moléculaire divisé par 28,87. F est un facteur qui serait très approximativement égal à 2,67 d'après M. Van der Waals, rigoureusement égal à $4 \frac{\alpha + \beta}{\alpha + \beta + \frac{\alpha}{2}}$ d'après M. Sarrau ⁽²⁾.

» L'expérience démontre que l'approximation qui consiste à poser $F = 2,67$ est insuffisante. Ce fait a déjà été l'objet d'une remarque de Nadesjdine ⁽³⁾.

» D'autre part, on ne connaît les valeurs de α et de β de l'équation de M. Sarrau, que pour l'anhydride carbonique et l'azote. Pour le premier de ces gaz, dont la densité critique a été déterminée expérimentalement par MM. Cailletet et Mathias, on peut calculer une valeur de F qui concorde exactement avec les exigences de la formule (1) et conduit à une valeur de d égale au poids moléculaire divisé par 28,87.

» 2. A défaut de notions précises sur les variations de F , j'ai cherché à représenter ce facteur d'une façon empirique et j'ai reconnu qu'on pouvait le regarder, pour une première approximation, comme une fonction linéaire de la température critique absolue du corps considéré, soit

$$(2) \quad F = A(1 + B\theta).$$

⁽¹⁾ J. VAN DER WAALS, *Die Continuität, etc.*, p. 95; 1881.

⁽²⁾ E. SARRAU, *Comptes rendus*, t. CI, p. 941; 1885. Ce résultat n'a pas été donné sous cette forme; mais il se déduit très facilement des deux équations suivantes relatives au point critique : $\varphi = \alpha + 2\gamma$ et $\pi = \frac{1}{8} R \frac{\theta}{\gamma}$.

⁽³⁾ A. NADESJDINE, *Exner Repertorium*, p. 708; 1887.

» Les valeurs numériques de A et de B ont été déterminées au moyen des données relative à l'azote (1) et à l'iodobenzène (2)

$$A = 2,648, \quad B = 0,0009345.$$

» Introduisant dans l'équation (1) cette valeur de F, telle qu'elle résulte de l'équation (2), on trouve, toutes réductions faites,

$$(3) \quad d = 1146 \frac{2\theta}{\pi(1070 + \theta)},$$

δ étant la densité critique par rapport à l'eau, soit le poids de substance en grammes occupant un volume de 1^{cc} à l'état critique.

» 3. Je donnerai, dans un Mémoire détaillé, toutes les vérifications qu'on peut faire de la formule (3) au moyen des données d'expériences. Je me borne à transcrire ici quelques-uns des résultats obtenus et à faire remarquer que les valeurs de d sont bien égales aux densités théoriques :

$\frac{M}{28,87}$		Corps (1).	d [équation (3)].	M : 28,87.
		Hydrogène.....	H ² 0,068	0,069
		Éthylène.....	C ² H ² 0,99 — 0,87	0,97
		Anhydride carbonique.....	CO ² 1,5 — 1,6	1,5
		Anhydride sulfureux.....	SO ² 2,2	2,2
		Alcool éthylique.....	C ² H ⁶ O..... 1,6 — 1,7	1,6
		Alcool propylique normal.....	C ³ H ⁸ O..... 2,1	2,1
		Chlorobenzène.....	C ⁶ H ⁵ Cl..... 3,9	3,9
		Iodobenzène.....	C ⁶ H ⁵ I..... 7,1	7,1

» Les poids moléculaires des corps ci-dessus varient dans le rapport de 1 à 100, et leurs températures critiques absolues dans celui de 1 à 22. La formule (3) n'est donc pas le résultat d'une coïncidence fortuite, mais bien l'expression d'une loi approchée permettant de contrôler le poids moléculaire au point critique. »

(1) E. SARRAU, *Comptes rendus*, t. CX, p. 880; 1890.

(2) S. YOUNG, *Chem. Soc Trans.*, t. LV, p. 507; 1890.

(3) Les données expérimentales servant à la vérification de la formule (3) sont empruntées aux auteurs cités dans mon Mémoire aux *Annales de Chimie et de Physique*, 6^e série, t. XXI, p. 216; 1890.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Recherche et separation des métaux du platine et en particulier du palladium et du rhodium en présence des métaux communs.*

Note de MM. A. JOLY et E. LEIDIÉ, présentée par M. Troost.

« Lorsque les métaux du platine sont unis à de grandes quantités de métaux communs tels que cuivre, fer, plomb, bismuth, étain, on éprouve de grandes difficultés à reconnaître leur présence et à les séparer rigoureusement. Les études que nous avons entreprises depuis deux ans sur les combinaisons que forment quelques-uns des métaux de la mine de platine avec l'acide azoteux et les azotites alcalins (¹), rapprochées des faits antérieurement observés par Fischer et Lang (palladionitrites, platonitrites), par Claus et W. Gibbs, nous permettent d'effectuer cette séparation dans la plupart des cas.

» Excluons tout d'abord l'osmium, le ruthénium et l'iridium; admettons, par exemple, que l'on ait appliqué au traitement des minerais de platine la méthode de Deville et Debray, que l'osmium et le ruthénium aient été éliminés à l'état de combinaisons volatiles, que l'iridium ait été séparé par le plomb. Les résidus de ces divers traitements auront laissé, dans une dissolution que nous supposons être chlorhydrique, de petites quantités de palladium et de platine, du rhodium, avec des métaux communs, tels que plomb, fer, cuivre, bismuth, étain, etc., qui préexistaient dans le minerai, ou que les quantités considérables de plomb qu'il faut employer ont introduits à l'état d'impureté.

» Les réactions exercées par l'azotite de potasse sur les dissolutions chlorhydriques des métaux que nous venons de mentionner sont d'une netteté parfaite.

» L'addition progressive d'azotite de potasse à une dissolution d'un chlorure de *palladium*, maintenue tiède, amène la décoloration progressive de la liqueur, et, lorsque celle-ci est devenue neutre, elle a pris une couleur jaune d'or caractéristique et, après concentration, laisse déposer des cristaux de palladionnitrite peu solubles à froid, surtout en présence d'un excès de chlorures alcalins.

» Le *platine* est transformé dans les mêmes conditions que le palladium

(¹) A. JOLY et VEZES, *Comptes rendus*, t. CIX, p. 667; E. LEIDIÉ, *Comptes rendus*, t. CXI, p. 106.

en platonitrite incolore; il est indispensable ici que le chloroplatinate de potasse qui se formera nécessairement au début ne puisse se déposer, et ceci exige ou que l'on ait préalablement éliminé la majeure partie du platine, ou que la liqueur soit convenablement étendue.

» Dans une dissolution chaude et étendue de chlorure de *rhodium*, l'azotite de potasse détermine la formation d'un précipité blanc, cristallin, d'azotite double, insoluble dans une dissolution de chlorure de potassium; il est à remarquer que la précipitation du sel double se produit lorsque le liquide est encore acide.

» Lorsque la dissolution chlorhydrique contient du *plomb*, celui-ci est précipité, en liqueur légèrement acide, avec le *bismuth* et l'*étain*; la précipitation du *cuivre* commence en liqueur acide et n'est terminée qu'au moment où le liquide est devenu nettement alcalin; la présence du cuivre s'accuse dès les premières additions d'azotite par une coloration verte intense; puis un précipité floconneux blanc bleuâtre se forme qui, peu à peu, se change en un précipité grenu d'un bleu clair. Quant au *fer*, il n'est éliminé qu'en dernier lieu en liqueur alcaline, sous la forme d'un précipité gélatineux brun, très soluble dans l'acide chlorhydrique étendu.

» Supposons maintenant une dissolution chlorhydrique de ces divers métaux. A la liqueur convenablement étendue ⁽¹⁾ et maintenue vers 60°, ajoutons progressivement de l'azotite de potasse; si la liqueur est riche en platine, nous voyons se former peu à peu un précipité cristallin de chloroplatinate qui sera parfaitement exempt des autres métaux. Après refroidissement et séparation du chlorosel, chauffons de nouveau et continuons les additions d'azotite, nous verrons se former brusquement, et surtout par le frottement d'une baguette de verre, le précipité cristallin double de rhodium qui *entraînera avec lui le plomb, le bismuth, l'étain*. Ce sel double, analogue par sa composition à l'azotite double de potasse et de cobalt, semble, en effet, se comporter comme celui-ci, c'est-à-dire former des combinaisons triples contenant du plomb et du bismuth; le précipité du rhodium est légèrement cuivreux. Au point où nous en sommes arrivés, la liqueur est encore acide; on la laisse refroidir pour séparer le sel de rhodium, dont la précipitation est, en général, complète si la liqueur contient

(1) La concentration de la liqueur dépend de la nature des métaux dissous et de leur proportion relative. Un essai préliminaire fait sur une fraction de la liqueur permet de se rendre compte, en quelques instants, de la nature des métaux précieux et des métaux communs en présence et d'évaluer grossièrement leur proportion.

des quantités suffisantes de chlorure de potassium. Si le mélange renferme du cuivre et du fer, il suffit maintenant d'ajouter une nouvelle quantité d'azotite, de façon à rendre la liqueur alcaline, et de faire bouillir : fer et cuivre seront séparés par le filtre; le platine et le palladium se trouveront en entier contenus dans la dissolution, qui est jaune d'or. Si le palladium et le platine sont en quantité notable, on fait cristalliser les azotites doubles, sinon les sels sont transformés par l'acide chlorhydrique étendu en chlorures et éliminés par les méthodes connues.

» On voit donc que l'azotite de potasse permet de concentrer le palladium et le platine à l'état d'azotites doubles, solubles, exempts de métaux communs. Ceux-ci sont, au contraire, groupés autour du rhodium et il nous restera à montrer comment le rhodium pur peut être séparé de ce mélange.

» Nous ne pouvons entrer, dans une Communication nécessairement très sommaire, sur les divers cas qui peuvent se présenter.

» Nous dirons seulement qu'en appliquant cette méthode à l'examen de divers échantillons de palladium soi-disant pur fournis par le commerce, ou provenant de préparations antérieures faites au laboratoire, nous avons pu constater la présence presque constante du rhodium et du cuivre et, après élimination de ces impuretés, préparer du palladium pur. Dans des résidus pauvres en palladium, mais contenant cependant du rhodium en quantité notable, nous avons pu, par l'emploi de l'azotite de potasse, concentrer le palladium dans un volume restreint de liqueur et séparer ensuite de petites quantités de platine. Le traitement de plusieurs kilogrammes de résidus industriels nous a mis ainsi facilement en possession de sels de palladium et de palladium métallique tout à fait purs. »

CHIMIE. — *Sur les chaleurs spécifiques de quelques solutions.*

Note de M. W. TIMOFEIEW.

« Comme je l'ai indiqué dans une Note précédente, je poursuis l'étude des propriétés physiques des solutions dans des dissolvants comparables. Je communique aujourd'hui quelques résultats sur les chaleurs spécifiques de ces solutions. Les corps qui m'ont servi sont le bichlorure de mercure et l'iodure de cadmium, qui présentent l'avantage d'avoir une grande solubilité dans les alcools et avec lesquels on n'a pas à craindre d'action chimique.

» La méthode employée est celle de M. Berthelot. Les chaleurs spéci-

fiques ont été déterminées pour des solutions de concentration variable dans les alcools méthylique et éthylique, et entre des limites de température également variables.

» L'expérience m'a fourni la chaleur spécifique moyenne des solutions alcooliques entre 10° et 50°, et j'ai calculé la chaleur spécifique moléculaire de chaque sel en solution en prenant la différence des chaleurs spécifiques moléculaires de la solution et du dissolvant.

» La Table suivante contient les résultats de mes calculs :

Solution.	Chaleur spécifique moléculaire du sel en solution.	Chaleur spécifique moyenne		Différence.
		entre 10° et 50° observée.	entre 10° et 50° calculée.	
HgCl ² + 25CH ⁴ O. . .	50,6	0,50776	0,50908	—0,00132
HgCl ² + 50CH ⁴ O. . .	50,1	0,55406	0,55503	—0,00097
HgCl ² + 100CH ⁴ O. . .	50,5	0,58236	0,58338	—0,00042
HgCl ² + 200CH ⁴ O. . .	37,1	0,53703	0,59929	—0,00226
HgCl ² + 25C ² H ⁶ O. . .	55,4	0,52403	0,52191	+0,00218
HgCl ² + 50C ² H ⁶ O. . .	52,3	0,55683	0,55670	+0,00013
HgCl ² + 100C ² H ⁶ O. . .	60	0,57865	0,57700	+0,00165
CdI ² + 10CH ⁴ O. . .	47,1	0,35626	0,36340	—0,00714
CdI ² + 100CH ⁴ O. . .	66,3	0,57200	0,56784	—0,00426
CdI ² + 10C ² H ⁶ O. . .	50,9	0,33646	0,33692	—0,00046
CdI ² + 100C ² H ⁶ O. . .	43,6	0,56548	0,56596	—0,00048
(CdI ² + 25H ² O). . . .	(27,9)	(0,58841)	»	»
(CdI ² + 100H ² O). . . .	(21)	(0,84430)	»	»
Moyenne pour les solu- tions alcooliques. . . .	52 ⁽¹⁾	»	»	»

» Dans toutes les solutions, les deux sels ont une chaleur spécifique moléculaire sensiblement la même, dont la moyenne est égale à 52. La troisième et la quatrième colonne présentent les chaleurs spécifiques entre 10° et 50°, observées et calculées, en admettant que la chaleur moléculaire du sel en solution est égale à 52^{cal}, les chaleurs spécifiques de chaque alcool étant exprimées par les formules expérimentales suivantes :

$$C^{\text{méthyl}} = 0,56755 + 0,001633t \quad \text{et} \quad C^{\text{éthyl}} = 0,53574 + 0,002132t.$$

» En exceptant les solutions de CdI² dans l'alcool méthylique, toutes

(¹) La chaleur spécifique moléculaire de ces deux sels, à l'état solide, est égale à 19 (en moyenne).

les différences entre les valeurs calculées et observées, données par la cinquième colonne, sont de l'ordre des erreurs d'expérience. On en conclut qu'on peut évaluer les chaleurs spécifiques comme les sommes de la chaleur spécifique de l'alcool et de la chaleur spécifique du sel en solution (égale à 52 dans les cas étudiés), résultats auxquels ont déjà été conduits quelques expérimentateurs.

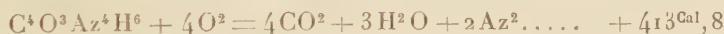
» Les solutions d'iodure de cadmium dans l'eau présentent un autre phénomène : la chaleur spécifique moléculaire du sel en solution, évaluée de la manière indiquée, est, pour la solution concentrée, environ deux fois plus petite que dans les solutions alcooliques, et, pour la solution plus étendue ($\text{CdI}^2 + 100\text{H}^2\text{O}$), elle est assez voisine de celle du corps à l'état solide. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les produits d'oxydation de l'acide urique.*

Note de M. C. MATIGNON.

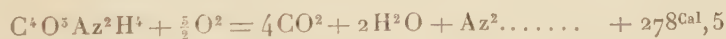
« Les oxydants fournissent avec l'acide urique deux produits principaux, l'allantoïne et l'alloxane. J'ai fait l'étude thermique de ces deux composés, ainsi que celle de l'alloxantine, qu'on déduit immédiatement de l'alloxane. La combustion a été opérée dans la bombe calorimétrique par les procédés ordinaires.

» *Allantoïne*. — Sa chaleur de combustion sous pression constante a été trouvée égale à $413^{\text{Cal}},8$:



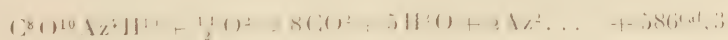
la chaleur de formation correspondante est de $170^{\text{Cal}},4$; enfin la chaleur de dissolution déterminée à 15° est de $-7^{\text{Cal}},5$.

» *Alloxane*. — Elle m'a fourni les résultats suivants



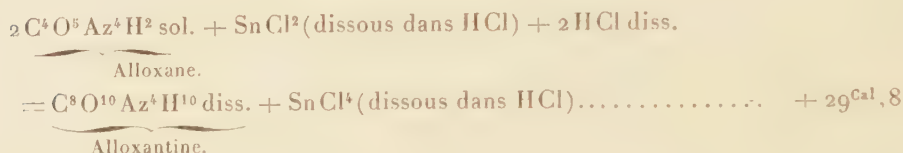
ce qui entraîne pour la formation $236^{\text{Cal}},7$. Sous ses trois états différents d'hydratation, les chaleurs de dissolution sont égales à $+4^{\text{Cal}},1$, $-4^{\text{Cal}},2$ et -9^{Cal} .

» *Alloxantine*. — L'alloxantine a donné le nombre suivant

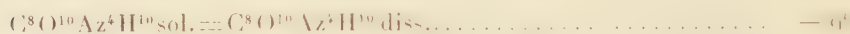


auquel correspond une chaleur de formation de $513^{\text{Cal}},1$. Sa chaleur de dissolution mesurée à 15° est égale à -9^{Cal} .

» J'ai réussi à passer directement de l'alloxane à l'alloxantine au sein même du calorimètre par l'intermédiaire du protochlorure d'étain. La réaction exige une vingtaine de minutes; effectuée à 15° , elle donne un dégagement de $29^{\text{Cal}},8$:



d'autre part,

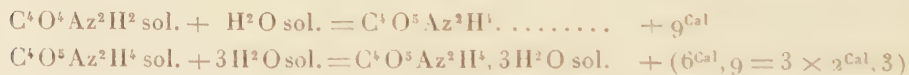


» La transformation du protochlorure d'étain en bichlorure a été mesurée avec soin par M. Berthelot qui a donné le nombre suivant :



» En prenant comme inconnue la chaleur de formation de l'alloxantine solide, les trois équations précédentes conduisent à $513^{\text{Cal}},8$; la bombe calorimétrique avait donné $513^{\text{Cal}},1$. L'accord entre ces deux nombres paraîtra très satisfaisant.

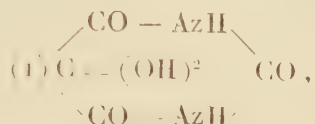
» Il est très intéressant de comparer les chaleurs de dissolution de l'alloxane sous ses différents états d'hydratation; on en tire les conséquences suivantes :



» Comme on le voit, l'entrée de la première molécule d'eau dans la molécule alloxane donne lieu à un phénomène thermique relativement grand, hors de proportion avec celui qui correspond à l'adjonction d'une molécule d'eau de cristallisation et de même ordre de grandeur que celui qui se manifeste, par exemple, dans le passage de l'anhydride phosphorique à l'acide ortho

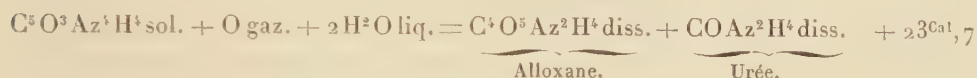
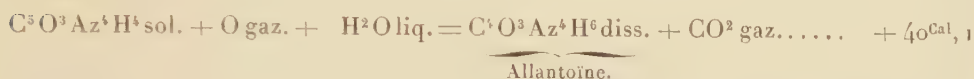


» L'hypothèse de Baeyer, qui regardait le composé $C^4O^4Az^2H^2$ comme l'anhydride de l'alloxane, reçoit ainsi une vérification expérimentale ; la première molécule d'eau fait donc partie intégrante de la molécule chimique de l'alloxane,



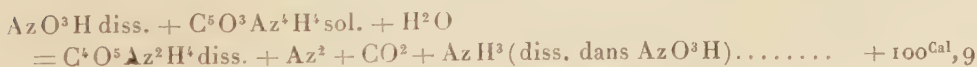
où deux oxhydriles sont réunis au même carbone.

» Des chaleurs de formation de l'allantoïne et de l'alloxane on déduit les dégagements de chaleur suivants :



» La prédominance du dégagement thermique dans le premier cas semble indiquer qu'il devrait toujours se former de l'allantoïne ; mais l'examen complet de l'action de chaque oxydant montre que le principe du travail maximum règle, dans tous les cas, ces deux modes de scission absolument différents de la molécule urique. Lorsque l'oxydant ne donnera lieu à aucun phénomène secondaire de même vitesse que la réaction principale, c'est-à-dire *simultané*, il se formera de l'allantoïne : c'est le cas, par exemple, du permanganate de potasse ; il n'agit, à la température ordinaire, ni sur l'urée, ni sur l'allantoïne, ni sur l'alloxane, où, du moins, les actions qu'il exerce sur ces deux dernières sont très lentes ; elles n'ont pas lieu à l'instant même de la séparation de la molécule urique et, par suite, ne doivent point entrer en ligne de compte.

» Avec l'acide azotique, au contraire, il se produit de l'acide nitreux qui réagit immédiatement sur l'urée, et cette action a lieu au moment même de la formation de l'alloxane ; elle lui est *simultanée*, de sorte qu'en réalité l'équation de la réaction est la suivante :



» Grâce à ces réactions secondaires, la prépondérance thermique est ici favorable à la production d'alloxane.

» D'autre part, la marche du phénomène une fois décidée pour la formation de l'une des substances, on sait que celle-ci ne peut se transformer dans la seconde par une action ultérieure de l'oxydant, de sorte que la Thermo-chimie rend bien compte de ce fait remarqué depuis longtemps, que chaque oxydant, en agissant sur l'acide urique, devra fournir seulement ou l'alloxane ou l'allantoïne, mais jamais les deux en même temps. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'emploi du sélénite d'ammoniaque pour caractériser les alcaloïdes.* Note de M. A.-J. FERREIRA DA SILVA, présentée par M. Friedel.

« Dans une Note présentée à l'Académie au mois de juin 1885, M. Lafon a signalé un nouveau réactif pour la morphine et la codéine. C'est le sulfosélénite d'ammoniaque, qu'il prépare en dissolvant 1^{er} de sélénite d'ammoniaque dans 20^{cc} d'acide sulfurique concentré. Ce réactif donne une couleur verte avec ces deux alcaloïdes; les autres se comportent d'une manière très différente. On voit donc qu'il est d'un usage précieux dans l'étude toxicologique des empoisonnements par les alcaloïdes de l'opium.

» En étudiant l'action de ce même réactif sur les autres alcaloïdes végétaux, j'ai eu l'occasion de rencontrer des faits nouveaux qui montrent que son emploi peut s'étendre avec avantage pour caractériser quelques autres alcaloïdes. Je demande la permission de les indiquer (¹).

» J'ai opéré sur les alcaloïdes suivants : atropine, aconitine, berbérine, brucine, caféine, cinchonine, cinchonidine, cocaine, curarine, delphine, digitaline, ésérine, morphine, narcotine, narceïne, papavérine, pilocarpine, solanine, saponine, sénéguine et vératrine.

» Voici les résultats que j'ai obtenus :

» *Atropine.* — Pas de coloration.

» *Aconitine.* — Pas de coloration immédiate; vingt minutes après, coloration très légèrement rose.

» *Berbérine.* — Coloration jaune verdâtre, devenant successivement très brune, rose aux bords et violet au milieu, et une demi-heure après tout à fait rouge vineux persistant pendant trois heures.

(¹) J'ai employé, pour faire ces réactions, de petites portions d'alcaloïdes que je plaçais soit sur des verres de montre déposés sur du papier blanc, soit sur de petites capsules de porcelaine (3^{cm} de diamètre et 4^{cc} de capacité).

» *Brucine*. — Coloration rougeâtre ou rose, devenant tout de suite orangé pâle. Une demi-heure après, coloration ambrée et pas de dépôt. Au bout de trois heures, *idem*.

» *Caféine*. — Pas de coloration sensible. Au bout de trois heures le liquide était rougeâtre et l'on y voyait un très léger dépôt qui n'était pas rouge.

» *Cinchonidine*. — Rien.

» *Cinchonine*. — Rien.

» *Cocaïne*. — Pas de coloration saisissable ni précipité, une demi-heure après. Au bout de trois heures, la même réaction que la caféine.

» *Curarine*. — Coloration violacée légère; après quelque temps, rougeâtre. Pas de dépôt rouge à la fin de trois heures.

» *Delphine*. — Coloration légèrement rougeâtre passant au rouge violacé. Pas de précipité au bout de trois heures.

» *Digitaline*. — Pas de coloration immédiate. Une demi-heure après, le liquide était jaunâtre. Après trois heures, il y avait un dépôt rougeâtre.

» *Ésérine*. — Coloration jaune citrin devenant orangée. Trois heures après, coloration plus pâle.

» *Morphine*. — Coloration bleu verdâtre très vive; une demi-heure après, jaune marron et pas de dépôt (réaction très sensible). Après trois heures, le liquide était brun marron. Pas de dépôt rouge.

» *Narcotine*. — Coloration bleuâtre devenant violacée et ensuite rougeâtre. Après une demi-heure, belle couleur rougeâtre et pas de précipité. Après trois heures, il y avait un petit dépôt rouge, sur quelques points, à la surface de la capsule.

» *Narcéine*. — Coloration vert jaune devenant brunâtre et après une demi-heure rougeâtre. Au bout de ce temps, dépôt rouge, très sensible au fond de la capsule après deux à trois heures.

» *Papavérine*. — Couleur bleuâtre; le liquide devient vert bouteille, vert jaunâtre sale, bleu violet et puis rouge. Au fond de la capsule, un petit dépôt bleuâtre.

» *Pilocarpine*. — Rien.

» *Solanine*. — Coloration jaune serin et puis brunâtre. Après une demi-heure, il s'était formé un anneau rose. Au bout de trois heures, le liquide était violet rouge.

» *Saponine*. — Coloration jaunâtre devenant légèrement rougeâtre. (Réaction peu nette.)

» *Sénéguine*. — Coloration jaune sale légère. Après trois heures, le liquide était rougeâtre.

» *Vératrine*. — Coloration jaunâtre peu nette, quelquefois avec un ton vert, jaune après une demi-heure. Après trois heures, dépôt rouge et liquide jaunâtre (réaction de coloration peu nette).

» On peut conclure de là que le réactif de Lafon permet de caractériser non seulement la morphine et la codéine, mais aussi la berbérine, l'ésérine, la narcotine, la papavérine, la solanine et la narcéine : les premières par les réactions de coloration; la narcéine non seulement par la production immédiate d'une couleur vert jaunâtre passant au brun et, au bout

d'une demi-heure, au rougeâtre; mais aussi par la formation d'un dépôt rouge qu'on voit plus distinctement déposé deux ou trois heures après, sur les parois et au fond de la capsule.

» Je dois faire remarquer que la réaction avec l'ésérine n'est bien nette qu'avec un produit bien pur; j'ai opéré avec un échantillon très pur, incolore et bien cristallisé, de C.-F. Boehringer et Söhne (Mannheim).

» M. Lafon expliquait la réaction de la morphine et de la codéine, dont les analogies ont été démontrées par les recherches de M. Grimaux, par le pouvoir réducteur de ces deux alcaloïdes. Le sélénium serait mis en liberté sous leur influence, et, en se dissolvant dans l'acide sulfurique, il lui donnerait la couleur verte; puis, l'acide sulfurique, attirant l'humidité de l'air, donnerait lieu à la précipitation du sélénium en rouge, comme on peut le faire en ajoutant de l'eau à une solution sulfurique de sélénium.

» Les faits que j'ai cités démontrent qu'on ne peut faire dépendre les phénomènes observés de la simple considération du pouvoir réducteur desdits alcaloïdes. On vient de voir, en effet, que la narcéine qui, au point de vue de ses propriétés réductrices est bien inférieure à la morphine, détermine une séparation du sélénium bien plus rapide et plus nette que la morphine. Nous voyons d'ailleurs combien est variée l'action du réactif sur les divers alcaloïdes, et comment on peut l'utiliser pour établir de bonnes réactions de coloration.

» Il y a donc quelque chose de spécial dans cette réaction, qui tient principalement à la nature de l'alcaloïde employé. »

ZOOLOGIE. — *Sur le développement du foie chez les Nudibranches.*

Note de M. H. FISCHER ⁽¹⁾.

— L'anatomie topographique de l'embryon des Opisthobranches est en partie connue dans les stades qui précèdent l'éclosion; mais les renseignements sont très peu nombreux en ce qui concerne la période larvaire libre, qui est longue chez ces animaux. J'ai pu étudier quelques-uns de ces stades libres, et déterminer l'homologie des organes hépatiques des Nudibranches.

» *Description de la larve au moment de l'éclosion.* — L'espèce que j'ai examinée est l'*Eulys caquai*, Alder et Hancock, dont les pontes sont très

(¹) Ce travail a été fait dans les laboratoires de Zoologie de l'École Normale supérieure et de la station maritime de Wimereux.

abondantes à Wimereux, au printemps, sur les touffes d'Hydriaires. Au moment de l'éclosion, le tube digestif se compose des parties suivantes : l'œsophage médiocrement allongé, un estomac ovoïde, et, à la suite, l'intestin.

» Vers la région antérieure de l'estomac, à droite et à gauche, se trouvent deux organes sur lesquels j'ai porté particulièrement mon attention : celui de gauche est un sac assez volumineux, dont la cavité s'ouvre dans le tube digestif, et qui est tapissé de grandes cellules munies de cils très fins. Je me suis assuré en nourrissant les embryons, aussitôt après leur éclosion, avec des spores d'ulves, que ces cellules sont alors le siège d'une digestion intracellulaire. Ce sac est donc l'organe digestif actif de la larve. L'organe de droite, placé symétriquement, est très petit, rudimentaire, et ne paraît avoir aucune fonction physiologique. Au point de vue morphologique, il est cependant équivalent à celui de gauche ; car ces organes, examinés à un stade antérieur, étaient sensiblement égaux, et tous deux remplis de granulations vitellines. Le sort ultérieur de ces deux sacs n'a pas été suivi chez les Opisthobranches : j'ai constaté qu'ils fournissent le foie et je les appellerai *lobe gauche* et *lobe droit* du foie. L'estomac a un aspect bien différent : ses parois, non glandulaires, sont revêtues de cellules à plateaux et ciliées, dont l'action fait tourbillonner les aliments. Cet estomac larvaire n'a d'ailleurs pas de rapport avec la région plus ou moins bien délimitée, connue sous ce nom chez l'adulte.

» Les embryons de divers Lamellibranches, *Cardium*, *Mytilus*, *Cyclas*, *Teredo*, *Ostrea*, étudiés par MM. Lovén, de Lacaze-Duthiers, Stepanoff, Hatschek, Horst, possèdent un tube digestif qui présente une analogie frappante avec celui de l'*Æolis exigua* : on y remarque l'œsophage cilié et l'estomac ovoïde communiquant, dans sa partie antérieure, avec deux lobes hépatiques ayant la même constitution que le lobe gauche de l'*Æolis*. La seule différence réside dans l'atrophie du lobe droit chez les Nudibranches. Il est donc vraisemblable que, dans les diverses classes de Mollusques, le tube digestif larvaire possède la même structure fondamentale, et je propose d'examiner à ce point de vue les Prosobranches et les Pulmonés.

Phénomènes postérieurs à l'éclosion. — Les transformations des lobes hépatiques ont lieu pendant la vie larvaire libre, et sont les suivantes : dans un embryon véligère déjà muni d'une ébauche de la radule et de deux yeux, le lobe gauche s'est beaucoup développé et le lobe droit, rudimentaire au moment de l'éclosion, commence à s'accroître. Dans un embryon

rampant, ne possédant plus ni coquille ni voile, mais n'ayant encore aucune indication des rhinophores ni des papilles dorsales (stade planari-forme), le lobe gauche s'est étendu dans toute la longueur du corps, au niveau et en arrière de l'estomac. Dans un stade à une paire de papilles dorsales, le lobe hépatique droit a fourni un bourgeon hépatique allant à la papille droite; le lobe gauche a fourni un bourgeon hépatique allant à la papille gauche et montre en arrière le début d'une paire de bourgeons destinés à la deuxième paire de papilles.

» Les changements ultérieurs sont de peu d'importance : le lobe droit ne s'accroît plus, le lobe gauche s'allonge de plus en plus en arrière et fournit des diverticules hépatiques aux nouvelles paires de papilles qui naissent postérieurement. Chez les Eolidiens adultes, le lobe droit est devenu la région du foie qui débouche, par un canal hépatique toujours unique, sur le côté droit du tube digestif, en avant du point où naît l'intestin. Le lobe gauche a formé tous les autres cœcums hépatiques.

» La disposition primitivement symétrique du foie peut donc se retrouver dans l'organe hépatique si compliqué des Nudibranches : elle n'est masquée que par le développement considérable du lobe gauche, qui s'étend dans toute la région postérieure du corps. On retrouve d'ailleurs un foie formé de deux lobes symétriques chez certaines formes pélagiques ou dégradées (*Phyllirrhoë*, *Pontolimax*).

» Le foie des Doridiens adultes se compose de deux parties : une masse principale et une très petite masse accessoire située à droite (*pancreatic organ* d'Alder et Hancock); les considérations qui précèdent permettent de supposer que ces deux masses correspondent au lobe gauche et au lobe droit de l'embryon.

» En résumé, ces recherches montrent que le foie des Nudibranches est formé en grande partie par le lobe hépatique gauche de l'embryon, et que les organes hépatiques dans deux groupes très différents de Mollusques, les Lamellibranches et les Nudibranches, sont des productions homologues. »

BOTANIQUE. — *L'Isaria*, parasite de la larve du hanneton.

Note de M. ALFRED GIARD.

« Le 28 juin 1890, M. Le Moul, président du syndicat de hannetonage de Gorron (Mayenne), qui suivait avec intérêt mes essais sur la des-

truction des insectes nuisibles par les champignons entomophytes, m'envoya de Céaucé (Orne) quelques vers blancs momifiés qu'il supposait atteints par un cryptogame. La culture de ces sclérotés me donna, en effet, un beau développement de fructifications conidiennes d'un champignon que je rattachai provisoirement aux formes connues sous le nom d'*Isaria*. Je ne voulais pas risquer une détermination spécifique que je considérais alors et que je considère encore aujourd'hui comme prématurée. Depuis, dans une Communication à la Société de Biologie (1), j'ai indiqué le moyen de cultiver ce parasite sur les milieux artificiels et d'infester expérimentalement par inoculation ou par aspersion, soit des larves de hanneton, soit des vers de farine (*Tenebrio molitor*).

» Tout récemment (2), MM. Prillieux et Delacroix ont contesté l'exactitude de ma détermination et confirmé mes résultats d'infestation artificielle, mais en donnant la préférence à d'autres milieux de culture.

» Je ne sais comment MM. Prillieux et Delacroix délimitent les genres *Isaria* et *Botrytis* ni comment ils peuvent reconnaître, à l'état conidial, les spores de *Melanospora parasitica*. Pour moi, suivant l'exemple de de Bary, de Sorokine, de S.-A. Forbes, etc., je considère les formes *Botrytis* et *Isaria* comme des stades évolutifs (ontogénétiques) de champignons ascomycètes dont un petit nombre seulement nous sont connus aujourd'hui sous leur forme parfaite (ascosporée). Je donne à ces cryptogames le nom de *Botrytis* lorsque les hyphes fructifères forment une sorte de velours recouvrant la surface du substratum; je les appelle *Isaria* lorsque les hyphes se réunissent en touffes longues, épaisses, plus ou moins régulièrement clavi-formes (*hyphasmata*) sur lesquelles naissent les conidies (les *Stilbum* représentent un état différencié de cette forme *Isaria*). Enfin lorsque le parasite, après avoir produit un sclérote dans le corps de l'insecte, donne naissance à un stipe qui, généralement, sort du cadavre en des points définis et porte un réceptacle couvert d'ascospores ou de thécaspoires, je le nomme, avec les auteurs, *Cordyceps* ou *Torrubia*.

» Certaines espèces peuvent présenter, suivant les conditions où elles végètent, deux ou trois de ces états. Le *Botrytis bassiana* du ver à soie, inoculé à la chenille de *Gastropacta rubi*, donne une forme *Isaria* (de Bary). L'*Isaria farinosa* de la même chenille peut produire le *Claviceps militaris*.

(1) *Comptes rendus des séances de la Société de Biologie*, séance du 11 avril 1891, p. 236-238.

(2) *Comptes rendus*, 11 mai 1891, p. 1079-1081.

D'après Krassilstchik, la muscardine verte de l'*Anisoplia austriaca* prend l'aspect typique des *Isaria* lorsqu'elle infeste les larves de *Cleonus punctiventris*; dans les cultures artificielles, elle présente parfois la forme *Coremium*.

» Sur les milieux artificiels et sur les sclérotés faibles, ou épuisés par des fructifications antérieures, le parasite du hanneton nous offre, en général, la forme *Botrytis*; les vers recueillis à Céaucé nous montrent, au contraire, pour la plupart, de fort beaux types d'*Isaria* dont les *hyphasmata* peuvent atteindre plusieurs centimètres de longueur. Puis donc que MM. Prillieux et Delacroix ont constaté la parfaite identité de ce parasite avec le *Botrytis tenella* Sacc. trouvé à Trente par Bresadola, nous dirons que le *Botrytis tenella* affecte aussi, et même très fréquemment, la forme *Isaria tenella*.

» Mais ces dénominations ne peuvent être que provisoires, car nous ne sommes nullement en droit d'affirmer que, outre les formes *Botrytis* et *Isaria*, le champignon du ver blanc ne présente pas une forme plus élevée de reproduction déjà décrite peut-être sous le nom d'un *Cordyceps*.

» En effet, Bresadola n'est pas, comme on paraît le croire, le seul auteur qui ait rencontré des Ascomycètes parasites sur les Mélolonthides :

» 1^o Dès 1769, Fougereux de Bondaroy a signalé et décrit un champignon parasite de la larve d'un hanneton de Pensylvanie. Ce champignon fut nommé plus tard par Tulasne *Cordyceps Melolonthæ*. Il a été réétudié depuis par Burrill, Kirtland, Mitchell, Walsh, Zabriskie, etc. En 1875, Riley l'a considéré comme nouveau et rebaptisé *Torrubia elongata*. C'est par erreur que Krassilstschik et quelques auteurs modernes ont cité cette espèce comme parasite de *Melolontha vulgaris* Fab. Elle infeste surtout en réalité le *Lachnosterna fusca*, hanneton américain du groupe des Rhizotrogides dont la larve est le ver blanc commun (*white grub*) des États-Unis.

» 2^o Berkeley et Curtis ont décrit le *Cordyceps Ravenelii* parasite des larves d'un autre Rhizotrogide (*Ancylonycha* Dej., *Phyllophaga* Harris) de la Caroline, du Texas (B. et C.) et de l'Alabama (Hagen).

» 3^o Roumeguère et Ch. Fourcade ont trouvé en France le *Cordyceps entomorhiza* Dicks sur le petit hanneton d'été *Rhizotrogus solstitialis* Fab. (insecte parfait) à Super-Bagnères.

» 4^o Roumeguère a rencontré dans le département de l'Aude, et Briard au bois de Bailly (Aube), le *Melolontha vulgaris*, Fab. (insecte parfait), atteint par un *Cordyceps* qu'ils ont identifié avec le *Cordyceps militaris* L., dont l'état conidial est l'*Isaria farinosa*. Déjà, en 1869, Bail avait signalé un *Isaria* indéterminé sur la larve et l'insecte parfait du hanneton vul-

gaire à Mewe (Prusse). La même année, de Bary observait, aux environs de Halle, une épidémie du *Melolontha* (larves), causée par un *Botrytis* qu'il a rapporté au *B. Bassiana* et qui doit être identifié peut-être à l'espèce qui nous occupe. Je cite en passant les espèces mal définies, telles que *Cordyceps Miquelii* Tul., *C. sobolifera* Hill., *C. Barnesii* Thv., qui ont été trouvées en divers points du globe sur des *Melolontha* ou tout au moins sur des Lamellicornes à l'état de larves ou d'insectes parfaits. Leidy a mentionné, dès 1851, un champignon parasite des larves de Lamellicornes. Metschnikoff a fait connaître l'*Isaria destructor* de l'*Anisoplia austriaca* (hanneton des blés). Grognot a vu, en Saône-et-Loire, l'*Isaria eleutheratorum* Nees, sur *Lucanus cervus*.

» Tous ces champignons sont loin d'être connus sous leurs divers états, et l'énumération précédente justifiera, je pense, les réserves que j'ai faites relativement à la détermination spécifique du parasite si intéressant trouvé par M. Le Moult à Céaucé et rencontré depuis en diverses localités.

» Quant au *Melanospora parasitica*, j'avais, dès le mois de juin 1890, signalé la possibilité de son existence sur les larves contaminées dans une lettre adressée à M. Le Moult et que celui-ci a partiellement publiée. Mais le fait même que les spores recueillies dans mes cultures pouvaient être inoculées avec succès à divers insectes écartait l'idée de toute confusion avec les conidies de *Melanospora*. Les belles recherches de Kihlman ont mis hors de doute que cet Ascomycète est parasite des Isariées et n'infeste pas directement les insectes.

» Enfin, contrairement à MM. Prillieux et Delacroix, je trouve que les cultures sur pomme de terre donnent un rendement en spores fort inférieur aux cultures sur des milieux plus azotés (bouillons animaux), ce qui, d'ailleurs, est facile à comprendre, si l'on songe que le ver blanc renferme environ 3,5 pour 100 d'azote. Une certaine quantité de phosphates est également utile et il importe surtout que le milieu ait une réaction légèrement acide. »

BOTANIQUE. — *Les genres de la tribu des Clusiées et en particulier le genre Tovomita*. Note de M. J. VESQUE, présentée par M. Duchartre.

« Les genres assez nombreux qui, avec les *Clusia*, constituent la tribu des Clusiées, ne se distinguent de ces derniers par aucun caractère anatomique rationnel : les allures épharmoniques sont exactement les mêmes :

la différenciation est donc purement morphologique ; elle est, en outre, identique avec celle qui a présidé à la division du genre *Clusia* en sections. S'il fallait construire une clef anatomique pour la détermination des plantes de cette tribu, il faudrait passer par-dessus les genres pour s'adresser directement aux espèces. Mais il ne s'agit point ici de la détermination des plantes, il importe simplement de retenir qu'il y a un lien très étroit entre tous ces genres et le grand genre *Clusia*.

» Il se trouve qu'en principe aucun des caractères floraux observés dans ces genres n'est entièrement étranger aux *Clusia*. Si l'on veut bien admettre que la parenté entre ces genres est effective et non un vain simulacre, il faut donc admettre également que le genre *Clusia* est plus ancien que les autres et que ceux-ci dérivent de lui.

» Aucun de ces genres secondaires ne présente une épharmonie plus avancée (plus extrême) que les *Clusia* correspondants ; au contraire, l'épharmonie y est souvent beaucoup moins helioxérophile. A moins de recourir à une rétrogradation de l'épharmonisme, ce qui ne serait guère plausible, la parenté la plus étroite unit ces genres à des groupes *nodaux* correspondants parmi les *Clusia* ou aux *ancêtres de ces groupes nodaux*. Les groupes *nodaux* acquièrent par cela même une importance inattendue.

» Je me bornerai aujourd'hui à montrer quelle est l'origine du plus grand des genres secondaires de la tribu des Clusiées, le genre *Tovomita*, me réservant de présenter, dans une autre Note, les résultats que l'on obtient en appliquant des raisonnements analogues aux autres genres.

» Les étamines des *Tovomita* sont libres, nombreuses, à anthères courtes, dont les loges, obliquement insérées sur les bords du connectif, sont plus ou moins divergentes à la base. Parmi les *Clusia*, seuls les *Criuva* et les *Anandrogyne* présentent des fleurs mâles qui soient comparables à celles des *Tovomita*, mais les loges de l'anthère y sont ordinairement très longues et parallèles ; les espèces qui, sous ce rapport, se rapprochent le plus des *Tovomita*, sont les *Cl. Ducu* et *havetioides*, de la section *Anandrogyne*. Les loges de l'ovaire des *Tovomita* sont 1-ovulées et au nombre de quatre. Seuls, parmi les *Clusia*, les *Cl. Ducu* et *trochiformis* ont quatre carpelles et des loges ovariennes monospermes *par ascortement* ; tous les autres *Clusia* à loges monospermes appartiennent à la même section *Anandrogyne*. Il est donc évident, tous ces caractères disparates donnant la même indication (fleur mâle, nombre des carpelles et des graines), que, si les *Tovomita* descendent des *Clusia*, et cela est infiniment probable d'après ce qui précède, ils descendent des *Anandrogyne* et sont proches voisins du *Clusia Ducu* qui,

avec le *Cl. trochiformis* (*Tovomitopsis Spruceana* Engl.!), constitue le groupe nodal de la section.

» Ici se présentent maintenant deux faits qui méritent d'attirer notre attention : 1° Dans les fleurs femelles des *Anandrogynae*, les étamines ne sont plus représentées que par des dents très courtes, dépourvues d'anthères. Il est clair que les fleurs des ancêtres de ces plantes étaient hermaphrodites, puisqu'il y a des rudiments d'étamines; or, chez les *Tovomita*, les staminodes des fleurs femelles ressemblent presque absolument aux étamines fertiles des fleurs mâles; par conséquent, si les *Tovomita* se rattachent au groupe nodal *Ducu-trochiformis*, ils descendent de ce groupe, non tel qu'il est maintenant, mais tel qu'il était autrefois, alors que la fleur femelle était encore moins éloignée de la fleur hermaphrodite. En d'autres termes, le groupe nodal *Ducu-trochiformis* est la continuation en ligne directe d'un groupe nodal antérieur, d'où est issu latéralement le genre *Tovomita*, par suppression congénitale (?) de tous les ovules, sauf un. 2° Tous les *Clusia* ont un hypoderme; les *Cl. Ducu* et *trochiformis*, en particulier, possèdent un hypoderme de trois ou quatre assises de cellules. La plupart des *Tovomita* sont dépourvus de ce tissu aquifère, quelques-uns seulement (*T. nigrescens*, *spruceana*, *stigmatisa*) présentent un hypoderme d'une seule assise de cellules; les allures épharmoniques sont donc les mêmes que chez les *Clusia*, mais elles restent souvent *potentielles* sans se traduire par le fait anatomique. Il est cependant difficile de croire qu'un hypoderme de trois ou quatre assises puisse se perdre, surtout lorsque la plante est abandonnée sans protection à la lutte pour l'existence. Il est en outre infiniment probable que les *Clusia*, aujourd'hui si généralement pourvus d'un hypoderme, dérivent d'ancêtres qui, primitivement, n'en avaient pas, pour le développer peu à peu ensuite; par conséquent, si les *Tovomita* se rattachent au groupe *Ducu-trochiformis*, ils ne descendent pas de ce groupe tel qu'il est, mais tel qu'il était auparavant. Cette conclusion est exactement la même que celle qui nous a été fournie par la structure des fleurs femelles.

» Les raisons diverses que je viens d'énumérer indiquent suffisamment que le genre *Tovomita*, quoique peu avancé en épharmonie lui-même et à peine sorti de l'état de nébuleuse ou d'immense groupe nodal, s'est séparé latéralement, à une époque reculée, de ce groupe nodal du genre *Clusia* sect. *Anandrogynae* qui s'est plus tard constitué en *Cl. Ducu* et *Cl. trochiformis*.

» Il est bon de noter enfin que la distribution géographique actuelle des

Tovomita est assez différente de celle des *Clusia Anandroyne*. L'aire des *Anandroyne* comprend le Pérou, la Colombie, l'isthme de Panama, la Jamaïque et les Antilles; celle des *Tovomita*, le Pérou, la Bolivie, la Colombie, la région du haut Amazone, les Guyanes, les Antilles et le Brésil.

» L'une des espèces les plus répandues et les plus variables du genre est le *T. brasiliensis*, qui couvre le territoire immense compris entre les Guyanes, la province de Bahia et le Pérou. Dans ce dernier pays, où elle a été récoltée par Gay, elle coudoie encore aujourd'hui le *Cl. Ducu* et le *Cl. trochiformis*. C'est une espèce qui, chose rare, tantôt présente un hypoderme rudimentaire, tantôt en est dépourvue, et se divise morphologiquement et épharmoniquement en plusieurs variétés et formes (en partie prises pour des espèces distinctes), qui, en un mot, revêt toutes les particularités d'un groupe nodal au milieu d'un genre lui-même assez mal différencié en espèces. »

BOTANIQUE. — *Sur quelques éléments de soutien de la feuille des Dicotylédones.*
Note de M. E. PÉE-LABY, présentée par M. Duchartre.

« Au cours de mes recherches sur la structure comparée des feuilles et des cotylédons, j'ai eu l'occasion d'étudier certains organes de soutien d'une forme toute particulière. Je me propose de faire connaître les rapports de ces éléments avec les autres tissus; j'indiquerai aussi leur développement et quelques-unes des formes variées qu'ils peuvent revêtir. Jusqu'ici les botanistes n'ont fait que les signaler en passant. Cependant, dans ces derniers temps, MM. Vesque ⁽¹⁾ et Reinsch ⁽²⁾ font connaître avec assez de détails un certain nombre de plantes qui possèdent dans leurs feuilles des éléments de soutien de formes et de dimensions variées. Plus récemment encore, M. Van Tieghem ⁽³⁾ décrit les différents types de sclérites que l'on rencontre dans les feuilles d'une famille exotique, les Mémécylées.

(¹) J. VESQUE, *Caractères des familles gamopétales d'après l'anatomie de la feuille* (Ann. Sciences natur., 7^e série, 1885, t. I).

(²) A. REINSCH, *Ueber die anatomischen Verhältnisse der Hamamelidaceæ* (Botan. Jahrbücher für Systemat., etc., t. XI).

(³) VAN TIEGHEM, *Structure et affinités des Mémécylées* (Ann. Sciences natur., 7^e série, t. XIII, n° I; 1891).

» Mes études, qui ont porté sur des feuilles différentes de celles qui ont été examinées par les auteurs précédents, m'ont permis de faire de ces organes particuliers deux catégories. La première comprend les éléments de soutien issus du péricycle du faisceau foliaire, la seconde, les éléments isolés et situés dans tout le mésophylle. A ces deux origines correspondent des formes différentes.

» I. *Éléments de soutien péricycliques*. — Sur la coupe transversale de la feuille du *Burchellia capensis* on voit se détacher du péricycle ligneux un certain nombre de fibres qui, se recourbant presque à angle droit, s'engagent dans le tissu palissadique et se terminent sous l'épiderme supérieur en tête plus ou moins aplatie.

» Ailleurs, chez l'*Hakea saligna*, le rapport de ces fibres avec le péricycle est encore plus évident. La feuille ici possède des cellules en palissades à chaque face; les nervures situées dans le tissu lacuneux sont entourées d'une gaine complète de fibres péricycliques. Ces dernières se détachent des deux pôles du faisceau et se rendent soit à la face supérieure, soit à la face inférieure de la feuille. Arrivées sous l'épiderme, ces fibres, au lieu de former simplement une tête comme dans le *Burchellia*, envoient des ramifications parallèles à la surface dans toutes les directions. Les branches d'une fibre, se rattachant aux branches de la fibre voisine, forment au mésophylle une sorte de tissu de protection. Les fibres, en forme de piliers, qui sont dans le tissu palissadique en soutiennent les éléments. Enfin, pour empêcher l'écrasement du tissu lacuneux, ces fibres émettent à leur base des spicules longs et effilés qui, s'entre-croisant avec ceux des fibres opposées, maintiennent intacte la forme des cellules.

» II. *Éléments de soutien isolés*. — Ceux-ci paraissent être les plus nombreux. Ils sont destinés à servir de soutien au tissu palissadique ou au tissu lacuneux plus spécialement, ou aux deux à la fois. Ordinairement courts, ils acquièrent quelquefois de très grandes dimensions, comme chez l'*Olea europæa*, et, tout en restant cylindriques, peuvent présenter des nodosités ou un commencement de bifurcation. On peut en rencontrer deux formes bien nettes.

» a. *Cellules simples*. — La feuille de l'*Osmanthus aquifolius* possède des cellules ligneuses en forme de clou; la tête est appuyée contre l'épiderme supérieur et la pointe effilée s'enfonce dans les méats des premières cellules du tissu spongieux. Elles ont une longueur peu variable et sont implantées perpendiculairement à la surface de la feuille.

» Les éléments de soutien de la feuille de l'*Olea europæa* sont situés dans le tissu lacuneux particulièrement, mais on en voit aussi ramper sous l'épiderme supérieur. Ce sont de longues cellules cylindriques dont la direction générale est parallèle à la plus grande dimension de la feuille. Après avoir servi de soutien au mésophylle, elles s'écartent insensiblement vers les bords, où elles vont former de gros faisceaux très résistants. Leur longueur est considérable; en les isolant par la macération de Schultzze, ou bien en éclaircissant la feuille par l'hydrate de chloral, on voit qu'elles peuvent atteindre la longueur de la feuille elle-même.

» Chez les *Phylliræa*, les feuilles ont des cellules de soutien traversant à la fois le tissu palissadique et le tissu spongieux.

» *b. Cellules rameuses.* — Elles se composent toujours de deux parties : le corps cellulaire et les spicules. Le corps de la cellule est généralement placé dans le tissu lacuneux; il envoie des branches de soutien dans le tissu palissadique et dans le tissu lacuneux lui-même. Quelquefois le corps cellulaire est très petit relativement aux spicules, et alors la ressemblance avec des poils composés est complète (*Limnanthemum nymphoides*), ou bien c'est l'inverse qui a lieu (*Limoniastrum monopetalum*).

» Les spicules sont rarement simples (*Ternstræmia japonica*, *Limnanthemum*, etc.); le plus souvent, ils sont ramifiés par dichotomie. Le *Begonia sanguinea* possède une feuille dont les cellules scléreuses ont des bras tous à plusieurs branches. De plus, dans cette espèce, on remarque dans le corps cellulaire de gros cristaux octaédriques d'oxalate de chaux.

» En étudiant le développement de ces divers organes, on constate que la feuille jeune en est dépourvue. On ne les voit apparaître qu'au moment où le limbe possède sa forme définitive, sans avoir pour cela sa vraie grandeur (*Osmanthus*, *Olea*, *Ternstræmia*, etc.). Chez l'*Hakea saligna*, en particulier, on sait que, lorsqu'elle est jeune, la feuille est couverte de poils sur ses deux faces, et qu'à l'état adulte elle est complètement glabre. Au fur et à mesure qu'elle se développe, elle perd ses poils de la base au sommet. Or, si l'on examine le mésophylle dans la partie glabre, on y trouve des éléments de soutien sclérifiés, tandis qu'on n'en voit pas trace dans la portion recouverte de poils. A la limite de ces deux régions, on aperçoit des éléments en voie de formation s'avancer entre les cellules palissadiques, et d'autres complètement formés, mais pas encore lignifiés. Dans ce cas, les poils qui servaient de protection à la feuille dans son jeune âge sont remplacés, plus tard, par d'autres organes du même genre placés à l'intérieur

et plus résistants. En outre, le développement de ces organes internes est le même que celui des poils proprement dits : les uns et les autres se forment et grandissent en se frayant un passage au travers des cellules.

» Dans la feuille du *Begonia sanguinea*, ces éléments apparaissent lorsque le limbe, plissé dans le bourgeon, commence à s'étaler, c'est-à-dire au moment où le besoin de soutien se fait sentir. Cette apparition coïncide ordinairement avec la différenciation complète de tous les autres appareils de la feuille. »

PÉTROGRAPHIE. — *Diffusion des trois formes distinctes de l'oxyde de titane dans le crétacé du nord de la France.* Note de M. L. CAYEUX, présentée par M. Fouqué.

« Parmi les nombreuses substances minérales dont j'ai reconnu l'existence dans la craie du Nord, je dois mentionner l'oxyde de titane TiO^2 . Il se présente sous trois formes cristallines distinctes, qui sont, par ordre d'importance, le rutil, l'anatase et la brookite.

» 1° *Rutile*. — On le trouve en grains plus ou moins arrondis, et en cristaux quadratiques très nets, atteignant au plus $0^{mm},12$ de plus grande longueur.

» Les cristaux sont jaune d'or; ils résultent de la combinaison de $m(110)$, $h'(100)$, $b'(112)$; la zone verticale est très développée. Les mâcles polysynthétiques, suivant $b'(112)$, sont fréquemment visibles; deux individus sont parfois réunis, suivant un plan d'assemblage parallèle à $b'(112)$, et montrent la macle en genou, si caractéristique du rutil.

» Les grains appartiennent le plus souvent à une variété brun rougeâtre; ils sont striés parallèlement à l'intersection des faces verticales, dont il reste quelques traces; ces stries manquent presque toujours dans les cristaux.

» Les diverses propriétés du rutil, relief, biréfringence, etc., séparent immédiatement cette espèce de toutes celles qui l'accompagnent.

» Le rutil est subordonné au zircon comme importance et l'emporte quelquefois sur la tourmaline; il est représenté à tous les niveaux de la craie du Nord.

» 2° *Anatase*. — Elle forme des cristaux quadratiques très petits, tabulaires, à forme générale carrée ou rectangulaire, mesurant à peine $0^{mm},08$

de plus grande longueur et résultant de la réunion des faces $p(001)$, $h'(100)$; les faces $b'(112)$ sont rudimentaires.

» L'anatase est soit incolore et transparent, soit jaune d'or pâle et translucide, soit enfin noirâtre et opaque; l'éclat est adamantin. L'axe optique est perpendiculaire à la zone d'aplatissement et coïncide avec n_p : la double réfraction, qui est assez énergique, est donc à un axe négatif.

» Sous l'influence des courants, les cristaux ont souvent été réduits en lamelles de clivage, parallèles à $p(001)$. L'anatase est abondante dans l'assise à *Terebratulina gracilis*; plus abondante encore dans la craie à *Microaster breviporus* et à *M. cor. testudinarium*; elle est inconnue dans l'assise à *M. cor anguinum*.

» 3° *Brookite*. — On la trouve sous forme de tables orthorhombiques atteignant jusqu'à 0^{mm},11 de longueur; elles sont formées par $m(110)$, $h'(100)$, $e_3(121)$, ou par $m(110)$, $h'(100)$, $p(001)$, $e_3(121)$, $e_{\frac{1}{2}}(021)$. La brookite est jaune brunâtre pâle, très limpide et translucide, à éclat faiblement métallique. Les traces de clivage facile $g'(010)$ sont fort accusées et serrées ou espacées dans le même individu.

» La bissectrice positive ng est perpendiculaire à la face d'aplatissement $p(001)$. Le plan des axes rouges est perpendiculaire à celui des axes bleus. Le relief, qui est considérable, est voisin de celui de l'anatase.

» La brookite est beaucoup plus rare que l'anatase, mais elle est répandue dans les mêmes assises.

» Tous ces minéraux portent, plus ou moins, l'empreinte d'actions mécaniques qui les ont cassés ou arrondis; ils sont évidemment clastiques. »

ECONOMIE RURALE. — *Les lichens du mûrier et leur influence sur la sériciculture*. Note de M. G. HALLAUER.

« Malgré les procédés de sélection indiqués par M. Pasteur et appliqués, depuis plus de quinze ans, pour obtenir des graines de vers à soie exemptes des corpuscules de la pébrine, cette maladie existe toujours; ne proviendrait-elle pas d'une cause inhérente à la feuille des mûriers?

» Après avoir reconnu que ces corpuscules n'étaient autres que les grains de semence, les anthérozoïdes des lichens qui se développent sur l'arbre, nous avons procédé aux expériences suivantes :

» Deux grammes de graines sélectionnées, obtenues en cellules, dont

les mâles et les femelles avaient été soumis à un examen microscopique très minutieux, ont été mises à l'incubation et les vers en provenant ont été nourris de feuilles de mûrier, arrosées avec des infusions dans l'eau, faites à froid et obtenues après cinq jours de macération, au moyen des lichens recueillis sur le *tronc* des mûriers.

» Au premier âge, nous avons constaté une certaine mortalité relativement faible et nous avons évalué à 3000 environ le nombre des corpuscules de la pébrine dans les cadavres de chaque ver.

» Le même traitement a été continué, et, au deuxième âge, la mortalité a été plus sensible. Le comptage microscopique a indiqué 298 000 corpuscules dans un cadavre.

» Au troisième âge, mortalité plus considérable encore et comptage de 268 millions de corpuscules.

» Au quatrième âge, 1 194 millions de corpuscules.

» Au cinquième âge, plus grande mortalité encore et plus de 4 milliards de corpuscules dans un ver, prêt à filer, qui est mort de la pébrine.

» Les survivants filent leurs cocons, dont $\frac{4}{5}$ de *chiques* ⁽¹⁾ et $\frac{1}{5}$ de qualité ordinaire d'un poids de 0^{kg},640. Les papillons qui en naissent sont tous corpusculeux, sans aucune exception.

» L'année suivante, nous avons dirigé nos études sur les feuilles du mûrier.

» Dix feuilles cueillies le 20 avril ont été soumises à une macération de dix jours dans 25^{re} d'eau à la température ordinaire. De très fines boursouflures ont apparu sur le parenchyme, et elles ont fait voir au microscope une quantité prodigieuse de corpuscules.

» En outre, elles avaient l'aspect d'écailles épithéliales de formes variées, irrégulières, se détachant facilement du parenchyme et présentant l'aspect de thèques légèrement concaves, composées de cellules allongées, enchevêtrées ou reliées entre elles par une membrane centrale supportant de nombreux corpuscules.

» Ces thèques peuvent avoir 2 ou 3 centièmes de millimètre, et l'on y compte 6, 8, 12 corpuscules arrivés à maturité, plus 20 ou 30 plus petits, en voie d'accroissement, et enfin une infinité de granulations mucilagineuses ressemblant à des germes ovariens en voie de formation.

» Les thèques sont supportées par un appareil radiculaire, filamenteux,

(1) Cocons flâques, informes, avec chrysalide malade ou morte (Litré).

tout spécial, mycélium composé de cellules allongées, juxtaposées bout à bout, remplies d'un liquide incolore et sans granulations intérieures.

» Leur longueur varie de 6 à 8 centièmes de millimètre et leurs ramifications présentent des cellules terminales, ovalaires, presque sphériques, à diamètre variant de $\frac{2}{3}$ à $\frac{3}{4}$ de centième de millimètre, et dans l'intérieur desquelles on distingue des granulations mucilagineuses, comparables par leur *facies* et leur *modus* à celles trouvées sur les thèques du parasite.

» Ces petites cellules sphériques et actives du mycélium s'amoncellent en certains points, se soudent en un réseau serré, émettent de nouvelles cellules et donnent naissance aux thallus du lichen, tandis que, peu à peu, le mycélium qui les porte se résorbe, devient flasque et meurt desséché.

» La propagation de ces thèques corpusculifères sur les feuilles du mûrier provient de l'ensemencement et de la germination des anthérozoïdes du lichen qu'on trouve sur le tronc des arbres.

» Leur analogie constatée au microscope et par l'expérience faite sur une éducation de vers à soie ne laisse plus de doute à ce sujet.

» Des comptages effectués au moyen de liqueurs titrées provenant de la macération de feuilles cueillies à diverses époques du printemps donnent les résultats suivants :

» 1^o *Feuilles de 3 jours*. — 9 milliards de granulations embryonnaires et pas de corpuscules adultes, sur 10^{es} de feuilles. A cet âge, les vers à soie provenant d'une once de graine en ont consommé 14^{kg}.

» 2^o *Feuilles de 6 jours*. — 100 millions de corpuscules adultes et 30 milliards environ de granulations embryonnaires sur 10^{es} de feuilles. A cet âge les vers à soie en ont consommé 139^{kg}.

» 3^o *Feuilles de 10 jours*. — 6 milliards de corpuscules adultes et une quantité infinie et indéterminable de granulations embryonnaires sur 10^{es} de feuilles. A cet âge les vers à soie en ont consommé 527^{kg}.

» Il résulte de là que les vers à soie provenant d'une once de graines (25^{es}) ont absorbé avec leur nourriture plus d'un quadrillon de corpuscules adultes.

» Les lichens qui croissent sur les feuilles et dont on reconnaît facilement la présence sous forme de taches de rouille visibles dès le mois d'août, n'ont aucune influence sur les mûriers, puisque chaque année ces feuilles tombent à l'automne. Au contraire, les lichens qui se développent sur les branches et sur le rhytidome du tronc ont une influence énorme sur la feuille qui apparaît au printemps. Pour en débarrasser les arbres l'appli-

cation d'enduits au lait de chaux ou de coaltar ne paraît pas appelée à produire de bien sérieux résultats.

» Il serait beaucoup plus avantageux de soumettre les mûriers au régime du taillis simple exploité rez terre, à une révolution de 2 à 3 ans au plus.

» Cette méthode assurerait l'épanouissement des feuilles sur des rejets vigoureux, à feuillage abondant ne produisant pas de fruits et à écorce lisse, sur laquelle aucun lichen n'aurait le temps de s'implanter. »

ÉCONOMIE RURALE. — *Sur l'emploi du sulfure de carbone contre les parasites aériens.* Note de M. H. QUANTIN.

« Le sulfure de carbone n'a guère été employé jusqu'ici qu'à combattre les ennemis souterrains des végétaux cultivés : aussi croyons-nous devoir soumettre à l'Académie un procédé permettant de l'employer contre les parasites aériens.

» Le sulfure de carbone, préalablement dissous dans son propre volume d'une huile *végétale* de la plus basse qualité, s'émulsionne instantanément par l'agitation dans une eau *non calcaire* ⁽¹⁾ légèrement alcalinisée par du carbonate de soude. On obtient ainsi un lait qui se pulvérise avec la plus grande facilité et dont les propriétés toxiques sont en rapport avec la dose de sulfure de carbone qu'il renferme, et qui peut aller à 60^{gr} ou 80^{gr} par litre. $\frac{2}{1000}$ à $\frac{3}{1000}$ de carbonate de soude suffisent pour produire l'émulsion. Après quelque temps de repos, celle-ci dépose une partie de son sulfure de carbone qu'une nouvelle agitation remet en suspension; il vaut mieux néanmoins préparer le mélange au moment d'en faire usage.

» L'huile joue un double rôle : elle permet l'émulsion du sulfure de carbone et empêche son évaporation trop rapide.

» Ce procédé est d'ailleurs d'une application assez générale; il est applicable aux substances insecticides solubles dans les huiles végétales, les huiles lourdes, le sulfure de carbone.

» C'est ainsi qu'avec 60^{gr} de sulfure de carbone préalablement saturé de soufre, on peut obtenir une émulsion renfermant environ 20^{gr} de soufre au maximum de division et d'activité chimique; on peut doubler la dose de soufre en remplaçant le sulfure de carbone comme dissolvant par les

(1) Si l'on ne dispose que d'eau calcaire, on se débarrasse préalablement du calcaire par l'action successive de la chaux et du carbonate de soude.

huiles lourdes de houille qui distillent au-dessus de 200°, et préalablement saturées de soufre à la température de 110° à 120°.

» L'emploi du sulfure de carbone peut être combiné avec les traitements anticryptogamiques : ainsi, dans le procédé Masson à l'hydrocarbonate de cuivre, il suffit de forcer légèrement la dose de carbonate de soude pour obtenir une émulsion de sulfure de carbone et d'huile dans la bouillie cuivrique. Si l'on sature préalablement ce sulfure de carbone de soufre, on obtient un mélange agissant à la fois contre le mildew, l'oïdium et les insectes parasites.

» Un des plus habiles viticulteurs de l'Orléanais, M. Pin-Heulin, a bien voulu nous prêter son concours pour essayer contre la *Cochylis* le pouvoir insecticide de l'émulsion de sulfure de carbone : les résultats de ces essais ont été très satisfaisants; des animaux de taille relativement considérable, des grenouilles notamment, ont été comme foudroyés par une émulsion à 50^{gr} par litre; mais il est probable que des doses beaucoup moins fortes suffiront amplement. C'est aux praticiens qu'il appartient de fixer la limite inférieure d'efficacité de la dose de sulfure de carbone à employer. »

A 4 heures, l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

La Section de Chimie, par l'organe de son doyen M. Fremy, présente la liste suivante de candidats à la place laissée vacante par le décès de M. Cahours :

<i>En première ligne, ex æquo, et par ordre alpha-</i>	{	M. GRIMAUD.
<i>bétique.</i>		M. MOISSAN.
<i>En deuxième ligne, ex æquo et par ordre alpha-</i>	{	M. DITTE.
<i>bétique.</i>		M. JUNGFEISCH.
		M. LE BEL.

Les titres de ces candidats sont discutés.

L'élection aura lieu dans la prochaine séance.

La séance est levée à 5 heures trois quarts.

M. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS DANS LA SÉANCE DU 4 MAI 1891.

Comptes rendus des séances de la Commission permanente de l'Association géodésique internationale réunie à Fribourg du 15 au 21 septembre 1890; rédigés par le Secrétaire perpétuel A. HIRSCH, suivis des *Rapports sur les travaux géodésiques accomplis dans les différents pays pendant la dernière année*. Verlag von Georg Reimer in Berlin, 1891; in-4°. (Deux exemplaires.)

Observations pluviométriques et thermométriques faites dans le département de la Gironde de juin 1889 à mai 1890. Note de M. G. RAYET. Bordeaux, G. Gounouilhou, 1890; br. in-8°.

Mémoires de la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux. 3^e série, tome V, 2^e Cahier. Paris, Gauthier-Villars; Bordeaux, Feret, 1890; 1 vol. in-8°.

ARTH. PARIS. *Comptabilité automatique*. Michel Salzard, à Greux-Domremy (Vosges); br. in-8°.

La baie du Mont Saint-Michel et ses approches; par le vicomte DE POTICHE. Paris, J. Lechevalier et A. Picard, 1891; gr. in-8°.

Mémoires de l'Académie impériale des Sciences de Saint-Petersbourg; 8^e série, tome XXXVIII, n° 3. *Inductions, Inclinatorium neuer Construction und Bestimmung der absoluten Inclination mit demselben in Pawlowsk*; von H. WILD. Saint-Petersbourg, M. Eggers et C^o et J. Glasonnof, 1891; in-4°.

Untersuchungen über das System der Cometen 1843, I, 1880, I und 1882, II. — II. Theil : Der grosse Septembercomet 1882, II (Fortsetzung); von Dr HEINRICHT KREUTZ. Kiel, Druck von C. Schaidt, 1891; br. in-4°.

Veröffentlichung des königl. preussischen geodätischen Institutes. Das Berliner Basisnetz 1885-1887. Berlin, P. Stankiewicz Buchdruckerei, 1891; in-4°.

U. S. Department of Agriculture. — *Fifth Report of the United States entomological Commission, being a revised and enlarged edition of Bulletin n° 7 on insects injurious to forest and shade trees*; by ALPHEUS S. PACKARD. Washington, Government printing office, 1890; 1 vol. gr. in-8°.

Washington observations, 1886. — Appendix I : Magnetic observations at the United States naval Observatory 1888 and 1889; by Ensign J.-A. HOOGEWERFF. Washington, Government printing office, 1890; in-4°.

Geological Survey of Pennsylvania, Report P. 4, 1889. — A Dictionary of the fossils of Pennsylvania and neighboring States named in the Reports and Catalogues of the Survey. Vol. II and vol. III, n-z. (Compiled by J.-P. LESLEY.) Chamberlin, 1890; 1 vol. in-8°.

Transactions of the twenty second meeting of the Kansas Academy of Science, 1889, with the Reports of the secretary; volume XII, Part I. Topeka, Clifford and Baker, 1890; in-8°.

Der Zucker als Nahrungs-und Heilmittel; von HENRI HIRSCHBERG. Jena, Hermann Costenoble, 1889; in-8°.

Raum und Stoff das Negative und Positive der Natur zur Grundlage einer Ursachen-Wissenschaft dargestellt; von FRITZ WATZLAWIK. Berlin, 1891, Ch. Claesen et Cie; br. in-8°.

OUVRAGES REÇUS DANS LA SÉANCE DU 11 MAI 1891.

Comité international des poids et mesures. — Procès-verbaux des séances de 1890. Paris, Gauthier-Villars et fils, 1891; in-8°. (Deux exemplaires.)

Leçons de Physique générale; par JAMES CHAPUIS et ALPHONSE BERGET. Tome I (Instruments de mesure. — Chaleur. — Capillarité). Tome II (Électricité et Magnétisme). Paris, Gauthier-Villars et fils, 1891; 2 vol. gr. in-8°. (Présenté par M. Lippmann.)

Association française pour l'avancement des Sciences. — Compte rendu de la 19^e session. Limoges, 1890. Seconde Partie: *Notes et Mémoires.* Paris, G. Masson, 1891; 1 vol. gr. in-8°. (Présenté par M. Dehérain.)

Études sur les mammifères fossiles de Sansan; par M. H. FILHOL (Ann. Sc. géol., XXI, 20. — Art. n° 1); in-8°. (Présenté par M. A. Milne-Edwards.)

Annales de l'École nationale d'Agriculture de Montpellier. Tome V, 5^e année, 1889. Montpellier, Camille Coulet, 1890; gr. in-8°. (Présenté par M. Dehérain.)

Recherches sur la culture de la pomme de terre industrielle et fourragère; par M. AIMÉ GIRARD. 2^e édition, revue et augmentée. Paris, Gauthier-Villars et fils, 1891; gr. in-8°. (Présenté par M. Schlœsing.)

Recherches expérimentales sur le Philothion, principe immédiat répandu dans les deux règnes vivants. Son rôle physiologique probable dans l'absorption de l'oxygène par la cellule vivante; par J. DE REY PAILHADE. Paris, G. Masson, Toulouse, M^e Gimet-Pisseau, 1891; br. in-8°. (Deux exemplaires.)

Reconstitution des vignobles avec les cépages américains; enquêtes faites en 1890 et 1891 par la Section de viticulture de la Société des Agriculteurs de France.

— *Porte-greffes. — Producteurs directs. — Affinités des vignes françaises sur porte-greffes (étude spéciale pour chaque région);* par le vicomte DE SAINT-POL. Paris, au siège de la Société, 1891; br. gr. in-8°.

Traité de Médecine légale militaire; par le D^r EM. DUPONCHEL. Paris, Octave Doin, 1890; 1 vol. in-18. (Présenté par M. le baron Larrey. — Envoyé au concours du prix Chaussier.)

Traité descriptif des maladies de la peau, symptomatologie et anatomie pathologique; par MM. HENRI LELOIR et ÉMILE VIDAL (3^{me} livraison). Paris, G. Masson, 1891; br. gr. in-8°. (Présenté par M. Charcot.)

Dispensaire Furtado-Heine. — Statistique médicale; 1890. Paris, Chaix, 1891; br. in-4°. (Présenté par M. le baron Larrey.)

Morfologia del corpo umano; studi del dott. ACHILLE DE GIOVANNI. Milano, Ulrico Hoepli, 1890; 1 vol. gr. in-8°. (Présenté par M. Charcot.)

La Flora de Costa Rica; por el D^r H. POLAKOWSKI. Traducido del aleman por MANUEL CARAZO PERALTA y anotado por H. PITZER. San José de Costa Rica, Tip. nacional, 1891; br. in-8°.

Materialien zur Mineralogie Russlands; von NIKOLAI V. KOKSCHAROW. Saint-Petersburg, 1891; br. in-8°.

The astronomical Observatory of Harvard College, EDWARD C. PICKERING, Director. — *Variable stars of long period.* Cambridge, John Wilson and son, 1891; br. in-4°.

OUVRAGES REÇUS DANS LA SÉANCE DU 19 MAI 1891.

Archives néerlandaises des Sciences exactes et naturelles; publiées par la Société hollandaise des Sciences à Harlem, et rédigées par J. BOSSCHA. Tome XXV, 1^{re} livraison. Harlem, les héritiers Loosjes, 1891; br. in-8°.

Annuaire géologique universel. — Revue de Géologie et de Paléontologie, dirigée par le D^r L. CAREZ et H. DOUVILLÉ. Année 1889; tome VI. Paris, Comptoir géologique de Paris, 1890; gr. in-8°. (Présenté par M. Gaudry.)

Bulletin de la Société géologique de France. Troisième série, tome dix-septième, feuilles 54-58 (du 18 au 25 août 1889). Réunion extraordinaire à Paris et Table des matières. Paris, 1888 à 1889; br. in-8°.

Géologie et Paléontologie du bassin houiller du Gard; par M. C. GRAND'EURY. Saint-Étienne, Théolier et C^{ie}, 1890; 1 vol in-4° et un atlas. (Présenté par M. Gaudry.)

Description de la faune jurassique du Portugal. — Embranchement des Échi-

nodermes; par P. DE LORIOU. Deuxième fascicule et dernier. Lisbonne, imprimerie de l'Académie royale des Sciences, 1890; in-4°.

Mission scientifique du Cap Horn, 1882-1883. Tome VI. Zoologie. — Oiseaux; par E. OUSTALET. Paris, Gauthier-Villars et fils, 1891; in-4°. (Présenté par M. Milne-Edwards.)

Traité d'Anatomie comparée pratique; par CARL VOGT et ÉMILE YUNG. 18^e livraison. Paris, C. Reinwald; br. in-8°. (Présenté par M. de Quatrefages.)

Bulletin de la Société d'Anthropologie de Lyon. Tome neuvième, 1890. Lyon, H. Georg; Paris, G. Masson, 1891; br. in-8°.

Mémoires de la Société philomathique de Verdun (Meuse). Tome XII. Verdun, Ch. Laurent, 1891; 1 vol. in-8°.

Mémoires et Bulletins de la Société de Médecine et de Chirurgie de Bordeaux. 1^{er} et 2^e fasc., 1890. Paris, G. Masson; Bordeaux, Feret et fils, 1890; 1 vol. gr. in-8°.

Bulletin de la Société industrielle d'Amiens. Tome vingt-neuvième, n° 1. Janvier 1891. Amiens, T. Jeunet, 1891; br. gr. in-4°.

ERRATA.

(Séance du 13 avril 1891.)

Note de M. André Markoff, Sur une classe de nombres complexes :

Page 781, ligne 9, au lieu de $p = 3k + 1 = \alpha\beta\gamma \dots$, lisez $p = 3k + 1 = \alpha\beta\gamma$, si A est un résidu cubique de p .

Dans ce cas, α, β, γ sont les facteurs communs de p et de $x_1 - \sqrt[3]{A}$, de p et de $x_2 - \sqrt[3]{A}$, de p et de $x_3 - \sqrt[3]{A}$, x_1, x_2, x_3 étant des nombres entiers ordinaires non congruents par rapport à p et satisfaisant aux conditions que

$$\frac{x_1^3 - A}{p}, \quad \frac{x_2^3 - A}{p}, \quad \frac{x_3^3 - A}{p}$$

sont les nombres entiers, tandis que

$$\frac{x_1^3 - A}{p^2}, \quad \frac{x_2^3 - A}{p^2}, \quad \frac{x_3^3 - A}{p^2}$$

ne sont pas entiers.
